Zur Kenntnis des „Caryophyllens“ aus Nelkenstielöl.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Arno Klemm

aus **Markneukirchen.**

ACAD. LUND BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 16. Juli 1909.

Der Procancellar.

Köster.

Meinen Eltern in Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

sage ich für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Zu ganz besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. E. Deussen

verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir jederzeit in der liebenswürdigsten Weise Rat und Unterstützung zuteil werden ließ.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0150

Inhalt.

Seite

Allgemeiner Teil 9
Einleitung 9
Eigene Versuche 11
I. Teil 13
Über eine bequeme Darstellungsweise der Nitrosochloride der Mono- und Sesquiterpene 13
Versuche, die Ausbeute an „Caryophyllen"nitrosochlorid (Roh-„caryophyllen"nitrosochlorid) zu erhöhen 13
Beschreibung des Apparates zur Darstellung von Nitrosochloriden 14
Über die Ausbeute von Pinennitrosochlorid nach der neuen Methode 16
Untersuchungen über das α-Nitrosochlorid des „Caryophyllens" 17
Untersuchung der beim freiwilligen Eindunsten der Mutterlauge von der Rohnitrosochloriddarstellung entstehenden Kristalle 24
Über die Abspaltung von Salzsäure aus α-„Caryophyllen"nitrosochlorid 28
Zusammenstellung der Analysenresultate 33
II. Teil 37
Über das blaue „Caryophyllen"nitrosit $C_{15}H_{24}N_2O_3$ 37
Untersuchung der Mutterlauge von der Darstellung des blauen Nitrosits 40
Untersuchungen über die Nitrosochloride vom Smp. 146° und 122° 48
Trennung der isomeren Nitrosochloride 50
Über die Abspaltung der Salzsäure aus β-„Caryophyllen"nitrosochlorid und den Nitrosochloriden vom Smp. 122° und 146° 52
Abspaltungsprodukt des β-Nitrosochlorids 52
Abspaltungsprodukt des Nitrosochlorids vom Smp. 122° . . 53
Abspaltungsprodukt des Nitrosochlorids vom Smp. 146° . . 53
Gesamte Analysenresultate 54
Weitere Untersuchung der drei isomeren Nitrosochloride (Smp. 159°, 122°, 146°) 56

Seite

Untersuchung über den tricyklischen Kohlenwasserstoff aus den Mutterlaugen der Nitrosochloride, Smp. 122°, 146° . . 58
Untersuchung der Mutterlaugen von der Darstellung des blauen Nitrosits 61
Oxydation derselben mittels Kaliumpermanganat . . . . .
Untersuchung der anderen öligen Fraktionen 64
III. Teil 69
Oxydationsversuche von „Caryophyllen“ 69
a) in wässriger Lösung 69
b) in Acetonlösung 72
Untersuchung der Mutterlaugen des Glykols $C_{10}H_{18}O_3$ (Smp. 145°—146°) 73
Oxydation der Säure $C_{10}H_{16}O_3$ 74
Orientierende Versuche über das Glykol $C_{10}H_{18}O_3$ (Smp. 145—146°) 75
Folgerungen aus den Oxydationsergebnissen für die Konstitution des „Caryophyllens“ 76
Über die isomeren Kohlenwasserstoffe im „Caryophyllen“ . . 79
Zusammenfassung 83

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Die ersten Angaben über das Nelkenöl finden sich in dem 1556 erschienenen „New, gross Destillirbuch“[1]) von Ryff. Der letzte Teil dieses Buches handelt von „rechter bereytung künstlicher Destillation etlicher führnehmer öle“ und hier beschreibt der Verfasser, wie er Nelkenöl durch Destillation von Nelken mit Wein erhielt. Nach Ryff ist es besonders Cordus[2]), der sich mit Nelkenöl beschäftigte und Verbesserungen auf dem Gebiete des Destillierwesens anbrachte. Ihm fiel zuerst auf, daß das Anis- und Fenchelöl butter- oder spermazetartig erstarrt und das Zimt- und Nelkenöl im Wasser untersinkt. Den ersten exakten Apparat für Nelkenöldestillationen beschrieb Gesner 1565, doch befeuchtete auch er noch vor der Destillation die Nelken mit Weingeist, damit das Öl — „feiste Flüssigkeit, die Kräutern, Blüthen und Wurzeln innewohnt“ — leichter destillierte. Die Schrecken des 30jährigen Krieges und die damit verbundene Vernichtung des Wohlstandes lähmten für nahezu ein Jahrhundert das wissenschaftliche Leben Deutschlands; die sonst relativ zahlreiche Literatur über Nelkenöl versagt in dieser Zeit völlig. Die Forschungen wurden erst von Scheele wieder aufgenommen, freilich war auch dieser große Gelehrte von den Irrtümern seiner Zeit befangen, wie aus 2 Lehrsätzen hervorgeht, die sich in einer 1765 erschienenen Dissertation finden:

„Die Öle haben einen durchdringenden Geruch, der nur durch den Gehalt an flüchtigen, salinen Schwefelteilchen verursacht wird, sie enthalten daher Schwefel und Phlogiston in genügend großen Mengen.“

[1]) Frankfurt 1556.

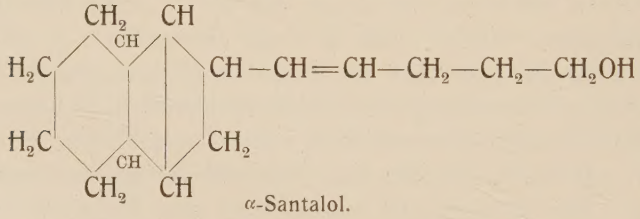
[2]) De destillatione.

„Manche Öle haben ein größeres spez. Gewicht als Wasser, das hängt von deren größerem Gehalt an Erdbestandteilen und Salzen ab."

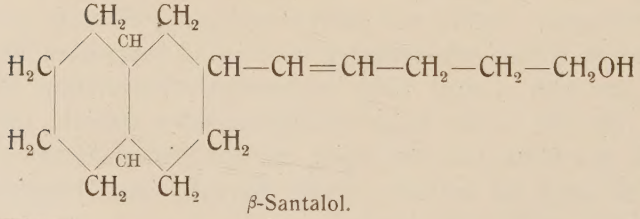
Die ersten, auf rein wissenschaftlicher Basis beruhenden Untersuchungen des Nelkenöls unternahm O. Wallach. Er untersuchte mit Walker[1]) zusammen das Nelkenöl und stellte charakteristische kristallinische Verbindungen dar. Den durch Destillation über Natrium aus Nelkenöl erhaltenen Kohlenwasserstoff nannte er Caryophyllen.

Wallach ist es auch 1892 gewesen, der als erster die Sesquiterpene zu oxydieren versuchte. Er unterwarf das Cadinen der Einwirkung von Salpetersäure, jedoch ohne positiven Erfolg.

Erfolgreiche Oxydationsversuche von Sesquiterpenen sind nur spärlich ausgeführt worden; es kommen hierbei nur in Betracht Cedren und ganz besonders die Sesquiterpenalkohole α- und β-Santalol, die den Hauptbestandteil des ostindischen Sandelholzöls bilden. Semmler und Bode[2]) stellen für das α- und β-Santalol folgende Formeln auf, die insofern von Wichtigkeit sind, als diese die ersten Formeln sind, die man für Sesquiterpene auf Grund experimenteller Forschungen aufgestellt hat:



α-Santalol.



β-Santalol.

[1]) Ann. Chem. **271**, 298 (1892).

[2]) Berl. Ber. **40**, 1124 (1907); **41**, 1488 (1908).

Eigene Versuche.

I. Teil.

Über eine bequeme Darstellungsweise der Nitrosochloride der Mono- und Sesquiterpene.

Versuche, Nitrosochloride in der Sesquiterpenreihe in größerer Menge darzustellen, scheiterten immer an der großen Wärmetönung, die bei dieser Reaktion stattfindet. Als Wallach 1892 „Caryophyllen"nitrosochlorid darstellte, wies er auf die geringe Ausbeute hin; Kremers und Schreiner gaben später für die Herstellung von „Caryophyllen"nitrosochlorid folgende verbesserte Vorschrift[1]): „Je 5 ccm „Caryophyllen", Essigäther, Äthylnitrit werden gut gekühlt und dazu unter gutem Schütteln 5 ccm mit Salzsäuregas gesättigter Alkohol gegeben. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wird das Gemisch dem Licht ausgesetzt, worauf nun die Abscheidung des Nitrosochlorids beginnt."

Versuche, die Ausbeute an „Caryophyllen"nitrosochlorid (Roh„caryophyllen"nitrosochlorid) zu erhöhen.

Nimmt man statt des Alkohols mit Salzsäuregas gesättigten Petroläther, so erhält man eine sehr schlechte Ausbeute, die vielleicht ihren Grund darin hat, daß der Petroläther nur sehr wenig Salzsäuregas zu lösen vermag.

---

[1]) cf. Pharm. Arch. **2**, 273, 293 (1899). Bei dieser Vorschrift ist zu beachten, daß nach Untersuchungen von Deussen-Lewinsohn das „Caryophyllen" aus 2 isomeren Kohlenwasserstoffen besteht, von denen nur der eine das „Caryophyllen"nitrosochlorid, richtiger Roh„caryophyllen"-nitrosochlorid liefert.

Auch ein Versuch, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein gut gekühltes und gut gerührtes Gemisch von gleichen Teilen „Caryophyllen", Alkohol, Essigäther, Äthylnitrit und Petroläther eine gute Ausbeute zu erhalten, schlug fehl. Dies mag darauf beruhen, daß das Salzsäuregas zu konzentriert auf das Reaktionsgemisch einwirkt, wodurch Produkte entstehen können, die die Bildung des Nitrosochlorids verhindern.

Gab ich hingegen mit Salzsäuregas gesättigten Äther zu dem gut gekühlten Gemisch von „Caryophyllen", Alkohol, Essigäther und Äthylnitrit, so war die Ausbeute an Nitrosochlorid recht ergiebig.

Sowohl Kremers und Schreiner, wie erwähnt, als auch A. Lewinsohn[1]) verwendeten nie mehr als 5 ccm „Caryophyllen." Es ist wohl klar, daß bei dieser Methode, abgesehen von der mühsamen Arbeit, das Verhältnis der Ausbeute zur verwendeten Zeit und Mühe ein sehr ungünstiges ist.

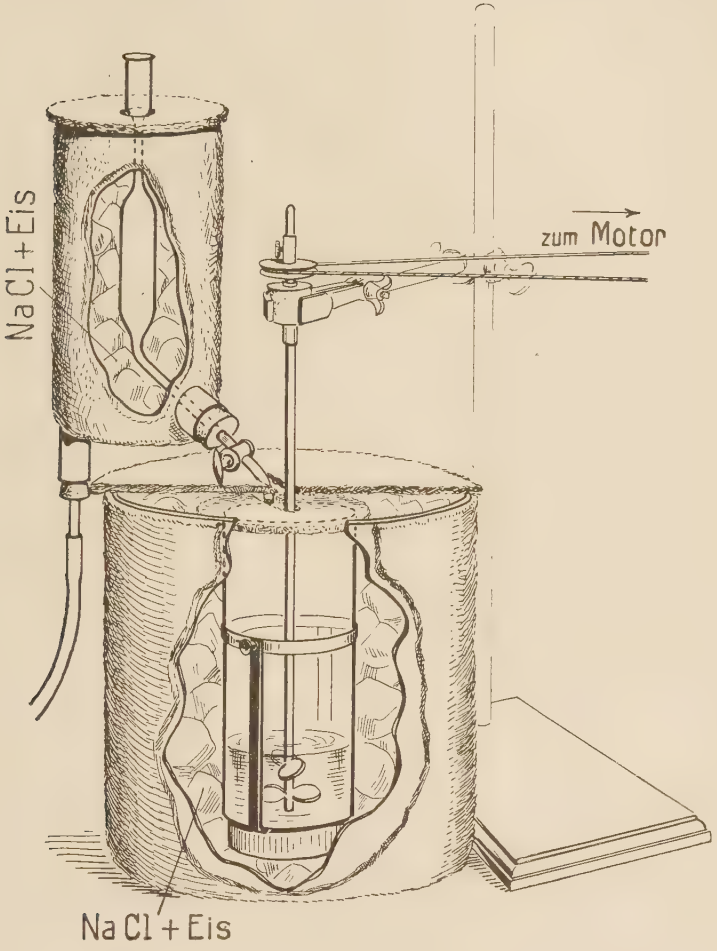
Nach vielen Vorversuchen gelang es mir, diesem Übelstand abzuhelfen und einen Apparat zu konstruieren, der es ermöglicht auch beliebig große Mengen von „Caryophyllen" auf Nitrosochlorid zu verarbeiten. Die Ausbeute hierbei war eine durchaus gute, wie die Kontrollversuche zeigten, welche nach der Schreiner-Kremers'schen Methode ausgeführt worden waren.

Beschreibung des Apparates zur Darstellung von Nitrosochloriden.

Ein möglichst hochwandiger, schmaler Zylinder, der das Gemisch von „Caryophyllen", Essigäther, Alkohol und Äthylnitrit aufnehmen soll, wird in einem großen Gefäß mit Kochsalz-Eis umgeben (vgl. nebenstehende Figur). Um zu verhindern, daß durch das entstehende Schmelzwasser und den damit verbundenen Auftrieb, der Glaszylinder sich aus seiner Lage bewegt, ist er mit einem passenden Bleiklotz beschwert, der

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1907; vgl. Ann. Chem. **356**, p. 1 (1907).

durch Blechbänder das Gefäß fest am Boden hält. Zur besseren Kühlung und besseren Mischung des Zylinderinhaltes wird dieser durch ein von einer Turbine angetriebenes Rühr-



werk gut gerührt und ferner wird der die Kältemischung enthaltende Topf mit Filz umgeben und mit einer Glas- und Filzplatte bedeckt. Der mit Salzsäuregas gesättigte Äther wird aus einer Bürette, die ebenfalls mit einem Blechgefäß umgeben

ist und eine Kältemischung enthält, langsam zu dem Gemisch tropfen lassen. Zur besseren Kühlung ist die Bürette noch ausgebaucht und das Blechgefäß mit Filz isoliert. Das Schmelzwasser des Eises fließt durch ein im Boden angebrachtes Glasrohr ab.

Läßt man den mit Salzsäuregas gesättigten Äther langsam Tropfen für Tropfen in das gut gerührte Gemisch fließen, so scheiden sich bereits gegen Ende der Operation geringe Mengen des Nitrosochlorids ab. Nunmehr läßt man das Gemisch 2 Stunden in der Kältemischung stehen und setzt es dann dem Lichte aus. Nach 12—15 Tagen ist die Abscheidung des Nitrosochlorids beendet.

Durch Vergleiche mit den von A. Lewinsohn erzielten Ausbeuten stellte ich fest, daß die so erhaltenen Ausbeuten genau so groß, ja bisweilen noch etwas größer waren.

Der Vorteil dieses Apparates besteht darin, daß, einmal in Gang gebracht, er keiner besonderen oder zeitraubenden Wartung bedarf.

Um zu prüfen, ob dieser Apparat zur Herstellung von anderen Nitrosochloriden in der Terpenreihe brauchbar ist, wurden nach dieser Methode die anderen „Caryophyllen"nitrosochloride vom Smp. 122° und 146°,[1]) ferner Pinen- und Limonennitrosochlorid[2]) gewonnen. Auch hierbei bewährte sich der Apparat. Über die Ausbeute an „Caryophyllen"-nitrosochlorid vom Smp. 122—146° siehe später.

Über die Ausbeute an Pinennitrosochlorid nach der neuen Methode.

Nach der von Wallach[3]) angegebenen Vorschrift wurden 50 g Pinen, Eisessig und Äthylnitrit zusammengegeben und

---

[1]) Vergl. Ann. Chem. **359,** 253 (1908).

[2]) Über Limonennitrosochlorid wird von anderer Seite berichtet werden.

[3]) Vergl. Ann. Chem. **245,** 251 (1888).

dazu langsam, unter guter Rührung des Gemisches 15 ccm rohe Salzsäure vom spez. Gew. 1,16 zutropfen lassen. Aus einem Pinen, das folgende physikalische Konstanten zeigte: spez. Gew. 0,8695; $\alpha = -1^0\ 15'$ und Sp. = 156—158°, erhielt ich 24% Pinennitrosochlorid.

Bezüglich der Ausbeute an Pinennitrosochlorid finden sich in Aschans „Chemie der alicyklischen Verbindungen" (1905) Seite 934 folgende Angaben: „Nach Tilden[1]) beträgt die Ausbeute, wenn man vom gewöhnlichen d-Pinen ausgeht, 32% und aus dem stärker drehenden französischen l-Pinen wird sie noch geringer; geht man aber von einem inaktiven Gemenge von d- und l-Pinen aus, so steigt die Ausbeute bis auf 55%." Dieselben Beobachtungen hat auch Wallach gemacht. Wenn man berücksichtigt, daß wir von einem schwach linksdrehenden Pinen ausgingen, so kann die Ausbeute, die mit der vorher ausführlich beschriebenen Apparatur erzielt wurde, wohl als normal angesehen werden.

Untersuchungen über das α-Nitrosochlorid des „Caryophyllens".[2])

Das nach oben angegebener Methode erhaltene Rohnitrosochlorid wird mit wenig Alkohol gewaschen, auf Ton getrocknet und zeigt dann einen Schmelzpunkt von ca. 158°. Es ist von weißer Farbe und hat einen grünlichen Schein, der erst nach monatelangem Stehen verschwindet.

In sämtlichen Vorschriften zur Darstellung von Rohnitrosochlorid wird verlangt, daß das Reaktionsgemisch nach 2stündigem Stehen in der Kälte dem Lichte ausgesetzt wird. Es lag deshalb nahe zu untersuchen, inwiefern das Licht einen Einfluß auf die qualitative Zusammensetzung oder auf die

---

[1]) Chem. Centr. 1904, II, 220; 1902, II, 484.

[2]) Vergl. das Nähere: Deussen-Lewinsohn, Ann. Chem. **356**, 2 (1908).

quantitative Ausbeute, oder auf beide an Rohnitrosochlorid hat. Zu diesem Zwecke wurden nach der obigen Vorschrift je 50 ccm „Caryophyllen“ verarbeitet, zwei Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann das Gemisch in 2 gleiche Teile geteilt. Der eine Teil wurde unter guter Kühlung dem Lichte ausgesetzt, während vom anderen Teil jedes Licht nach Möglichkeit ferngehalten wurde. Von zwei zu zwei Tagen wurde das gebildete Rohnitrosochlorid abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

Ein qualitativer Unterschied in dem verschieden erhaltenen Rohnitrosochlorid konnte nicht festgestellt werden. Beide gaben die gleichen physikalischen Daten und ein Gemisch von beiden schmolz genau bei der gleichen Temperatur wie seine beiden Bestandteile.

Über den Gang dieser fraktionierten Kristallisation geben am besten die beiden folgenden Tabellen (I—II) Aufschluß. Es wurden je 25 ccm belichtet (Tabelle I) und 25 ccm nicht belichtet (Tabelle II).

Tabelle I.

Belichtet: Art des angewandten „Caryophyllens“	Nr. des Versuchs	Ausbeute am 2. Tag g	4. Tag g	6. Tag g	8. Tag g	12. Tag g	Summa g
Heine & Co. $\alpha = -5^0$	1	2,3	1,2	0,4	Spuren	—	3,9
	2	2,4	1,4	0,2	„	—	4,0
	3	2,5	1,1	0,2	„	—	3,8
	4	2,3	1,2	0,4	„	—	3,9
	5	2,1	1,5	0,2	„	—	3,8
	6	2,5	1,0	0,5	„	—	4,0
	7	2,4	1,0	0,3	„	—	3,8
	8	2,4	1,1	0,5	„	—	4,0
	9	2,3	1,4	0,2	„	—	3,9
	10	2,5	1,3	0,2	„	—	4,0

Tabelle II.

Unbelichtet: Art des angewandten „Caryophyllens“	Nr. des Versuchs	Ausbeute am 2. Tag g	4. Tag g	6. Tag g	8. Tag g	12. Tag g	16. Tag g	21. Tag g	Summa g
	1	0,7	0,5	0,6	0,4	0,7	0,3	0,6	3,8
	2	1,2	0,7	0,4	0,4	0,7	0,5	0,2	4,1
	3	1,0	0,5	0,7	0,5	0,5	0,2	0,5	3,9
	4	0,9	0,8	0,4	0,3	0,4	0,4	0,5	3,8
Heine & Co.	5	0,8	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6	0,1	4,1
$\alpha = -5^0$	6	1,4	0,4	0,6	0,3	0,4	0,4	0,4	3,9
	7	1,1	0,7	0,5	0,4	0,6	0,6	0,1	4,0
	8	0,8	0,9	0,4	0,5	0,6	0,6	0,2	4,0
	9	0,9	0,7	0,6	0,6	0,4	0,6	0,1	3,9
	10	1,1	0,9	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	3,9

Die Gesamtausbeute bei den einzelnen Versuchen (vgl. letzte Kolumne in Tab. I und II) ist, wie ersichtlich, bei den belichteten und bei den unbelichteten Anteilen ziemlich gleich. Auch der Schmelzpunkt der so auf zwei verschiedene Arten erhaltenen Rohnitrosochloride ist annähernd derselbe, er bewegt sich zwischen 158^0—161^0[1]).

Bei einem weiteren Vergleiche der beiden Tabellen fällt aber der Umstand sofort ins Auge, daß das Licht ohne Zweifel eine gewisse Rolle bei dieser Reaktion spielt, indem es nämlich die Abscheidung des α-Rohnitrosochlorids beschleunigt. Während bei dem belichteten Teil die gesamte Abscheidung des Nitrosochlorids in 6 Tagen beendet war, bildeten sich beim unbelichteten Teil noch nach 21 Tagen wägbare Mengen. Nach dieser Zeit schieden sich allerdings trotz wochenlangen Stehens — auch am Lichte — nur Spuren ab.

[1]) Die Schmelzpunktsbestimmung erfolgte derart, daß die Substanz in das vorher auf ca. 140^0 erhitzte Paraffin gebracht und langsam weiter erhitzt wurde.

Deussen-Lewinsohn[1]) fanden, daß das „Caryophyllen“ aus 2 Kohlenwasserstoffen besteht, von denen nur der eine, wahrscheinlich inaktive, das α-Nitrosochlorid lieferte. Um zu untersuchen, welches „Caryophyllen“ in bezug auf seinen Drehungswinkel am geeignetsten zur Herstellung von α-Nitrosochlorid ist, d. h. welches „Caryophyllen“ die größte Menge an dem α-Nitrosochlorid liefernden Kohlenwasserstoff enthält, wurde „Caryophyllen“ sehr häufig und ganz langsam fraktioniert und die Ausbeuten von jeder einzelnen Fraktion bestimmt. Daß die Größe der Drehungswinkel bei Beurteilung von „Caryophyllen“ nicht immer maßgebend ist, werden meine weiteren Untersuchungen zeigen.

Zur Fraktionierung benutzen wir den von Deussen-Lewinsohn angegebenen Fraktionierkolben, der sich auch bei meinen Arbeiten aufs Beste bewährt hat. Als Ausgangsmaterial benutzten wir „Caryophyllen“ (aus Nelkenstielöl) der Firma Heine & Co., das folgende Drehungswinkel zeigte: $\alpha = -15^0$; $\alpha = -12^0$; $\alpha = -8^0$; $\alpha = -7^0$; $d_{15} = 0{,}910$; 0,912; 0,911; 0,907.

Die Fraktionen, die alle einen annähernd gleichen Drehungswinkel hatten, wurden vereinigt und abermals über Natrium fraktioniert.[2]) Auf diese Weise erhielten wir ein vollständig von sauerstoffhaltigen Anteilen und sonstigen Verunreinigungen freies Produkt. Nach neunmaligem Fraktionieren hatten wir ein ganz reines Öl erhalten, was wohl daraus erhellt, daß wir beim erneuten Fraktionieren annähernd gleich drehender Anteile immer die ganz gleichen Drehungswinkel wie bei den benutzten Fraktionen erhielten.

Um die von A. Lewinsohn aufgestellte Tabelle zu vervollständigen, stellten wir uns 40 Fraktionen her, deren Drehungswinkel zwischen $\alpha = -21^0\,45'$ und $\alpha = -4^0\,15'$ sich bewegte.

Die Ergebnisse über die verschiedenen Ausbeuten an Roh-NOCl sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

---

[1]) Ann. Chem. **356**, 1 (1907), vgl. auch A. Lewinsohn, Inaug.-Diss., Leipzig 1907.

[2]) Dasselbe Prinzip bei dem Fraktionieren wie bei Lewinsohn, l. c., S. 37.

Nummer der Fraktion	Art des verwendeten „Caryophyllens“	Fraktions-temperatur ° C	Druck mm	Drehung	Ausbeute an NOCl %
1		117	10	—21° 45′	
2		117	10	—21° 5′	
3		117	10	—20° 40′	Spuren
4		117	10	—20° 15′	
5		117	10	—20° 10′	
6		118	10	—19° 30′	0,2
7		118	10	—19° 20′	0,3
8		118	10	—19° 0′	0,5
9		119	10	—18° 30′	0,7
10	Heine & Co.	120	10	—18° 10′	0,7
11	$\alpha = -15^\circ$	120	10	—17° 32′	0,9
12		121	10	—17° 5′	1,2
13		121	10	—16° 45′	1,5
14		121/122	10	—16° 15′	1,6
15		122	10	—15° 30′	1,8
16		122	10	—15° 0′	1,8
17		122	10	—14° 58′	1,8
18		122	10	—14° 30′	2,0
19		123	10	—14° 5′	2,4
20		123	10	—13° 20′	3,1
21		123	10	—12° 61′	3,3
22		123	10	—12° 35′	3,5
23		123	10	—12° 27′	3,5
24	Heine & Co.	123	10	—12° 10′	3,7
25	$\alpha = -12^\circ$	124	10	—11° 40′	3,9
26		124	10	—11° 23′	4,0
27		125	10	—10° 49′	4,6
28		125	10	—10° 25′	4,8
29		125	10	—9° 45′	4,8
30		125	10	—9° 10′	4,6
31		125	10	—8° 30′	3,5
32		125	10	—8° 0′	10,1
33		125	10	—7° 35′	8,0
34	Heine & Co.	125	10	—7° 15′	5,0
35	$\alpha = -7^\circ$	125	10	—6° 54′	10,0
36	$\alpha = -8^\circ$	126	10	—6° 10′	12,0
37		126	10	—5° 40′	13,0
38		126	10	—5° 10′	14,0
39		126	10	—4° 55′	14.0
40		127	10	—4° 15′	22,4

Die Tabelle zeigt, daß die Zunahme der Ausbeuten mit dem Abnehmen des Drehungswinkels wächst. Ein „Caryophyllen" von $\alpha = -4^0\ 15'$ lieferte uns 22,4% α-Nitrosochlorid. Je näher wir also dem Werte $\pm\ 0^0$ kommen, desto größer wird die Ausbeute. Es ist wohl damit von neuem bewiesen, daß die Ansicht Lewinsohns, daß das α-Nitrosochlorid einem inaktiven „Caryophyllen" kohlenwasserstoff angehört, die richtige ist. Es war leider nicht möglich, einen niederen Drehungswinkel als $\alpha = -4^0 15'$ zu erhalten. Das hat seinen Grund wohl darin, daß Gemische von Terpenkohlenwasserstoffen wie bekannt durch fraktionierte Destillation nie völlig rein zu erhalten sind. — Am besten zur Herstellung von Rohnitrosochlorid eignet sich ein „Caryophyllen", das sehr oft fraktioniert und dessen Drehungswinkel möglichst gering ist.

Zur Reinigung des Rohnitrosochlorids verfuhren wir nach der von Deussen-Lewinsohn angegebenen Vorschrift.[1]) Darnach wird das Rohnitrosochlorid mit der doppelten Menge Alkohol, dem 10% Essigäther beigemischt ist, versetzt und auf einem schwach siedenden Wasserbad ca. 10 Minuten lang erwärmt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und der Rückstand noch in der gleichen Weise sechs bis acht mal ausgezogen. Lewinsohn gibt nur fünfmaliges Ausziehen an, doch haben wir gefunden, daß bei sechs bis achtmaligem Auszug der Schmelzpunkt des α-Nitrosochlorids etwas höher wurde. Das α-Nitrosochlorid — etwa 19 g von den angewendeten 25 g Rohnitrosochlorid — zeigte nun einen Schmelzpunkt von 177^0. Trotz wiederholter Umkristallisation war es nicht möglich den Schmelzpunkt zu erhöhen, sodaß also der Schmelzpunkt des α-Nitrosochlorids scharf bei 177^0 liegt. Ließen wir die Mutterlaugen bei der Reinigung des Rohnitrosochlorids an der Luft verdunsten, so hinterblieb ein Kristallbrei, der ganz deutlich zwei verschiedene Kristallformen zeigte. Zur Trennung bedienten wir uns wieder der Lewinsohnschen Vorschrift, lösten den Kristallbrei in der zwanzigfachen Menge heißem Essig-

[1]) l. c. Jnaug.-Diss. Leipzig. Über die auffallend geringe Ausbeute bei einem Drehungswinkel $\alpha = 7^0\ 35'$ und $7^0\ 15'$ vgl. später.

äther und ließen nach Zusatz von etwas Alkohol an einem kühlen Ort langsam kristallisieren. Zuerst schied sich ein Körper aus, den Lewinsohn als Nitrosochlorid vom Smp. 159° identifizierte und mit β-Nitrosochlorid bezeichnete. Wir konnten die von Lewinsohn gemachten Angaben in bezug auf den physikalischen Daten nur voll und ganz bestätigen.

Die sich später abscheidenden sternförmigen Kristalle zeigten nach wiederholtem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 164°. Die physikalischen Daten stimmen auch hier voll und ganz mit den Lewinsohnschen über die Nitrokörper überein. Da nun solche stickstoffsauerstoffhaltige Verbindungen sich schwierig verbrennen lassen, so wurde zur Kontrolle der Lewinsohnschen Formel der Körper noch einmal auf seinen Gehalt auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff untersucht.

Die Verbrennungen[1]) gaben folgende Werte:

I. 0,1981 g Sbst.: 0,5214 g CO_2, 0,1894 g H_2O.
II. 0,1022 g Sbst.: 0,2688 g CO_2, 0,0934 g H_2O.
III. 0,2193 g Sbst.: 0,5770 g CO_2, 0,2017 g H_2O.
IV. 0,1642 g Sbst.: 8,3 ccm N (23°, 758 mm).
V. 0,1815 g Sbst.: 9,0 ccm N (20°, 758 mm).

	Berechnet für $C_{15}H_{23}NO_2$:	$C_{15}H_{25}NO_2$:
C	72,29	71,71
H	9,24	9,96
N	5,62	5,57.

Gefunden:

	von Klemm:					von Lewinsohn:				
	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
C	71,78	71,71	71,76	—	—	71,80	72,33	72,05	—	—
H	10,44	10,39	10,31	—	—	10,33	10,60	10,34	—	—
N	—	—	—	5,64	5,57	—	—	—	5,71	5,43.

[1]) Verbrannt wurde der Körper wegen seiner schweren Verbrennbarkeit im Kupferschiffchen und gut mit Bleichromat gemischt.

Der Körper ist nach diesen Analysenresultaten als eine Nitroverbindung anzusehen. Lewinsohn nahm für die Verbindung die Formel $C_{15}H_{23}NO_2$ und zwar deswegen, weil Bromeisessig durch diesen Nitrokörper sofort entfärbt wird. Diese Beobachtung konnte auch ich bestätigen. Die von mir gefundenen Analysenwerte stimmen zwar besser auf eine Verbindung $C_{15}H_{25}NO_2$, allein es läßt sich bei unserer Unkenntnis bezüglich der Konstitution der Sesquiterpene noch keine Entscheidung treffen, ob die Formel $C_{15}H_{23}NO_2$ die richtigere ist oder $C_{15}H_{25}NO_2$.

Untersuchung der beim freiwilligen Eindunsten der Mutterlauge von der Rohnitrosochloriddarstellung entstehenden Kristalle.

I.

Beim langsamen Verdunstenlassen der Nitrosochloridmutterlauge, bei gewöhnlicher Temperatur in einer Kristallisierschale bilden sich schöne, gelblich gefärbte Kristalle, während sich am Boden der Schale neben viel harzigen Anteilen Spuren eines mikrokristallinischen Pulvers abschieden. Beim Behandeln mit Alkohol + 10% Essigäther zeigte es sich, daß die Kristalle darin löslich waren, während das scheinbar amorphe Pulver sich nicht löste. Nach wiederholtem Reinigen mit Alkohol + Essigäther zeigte das amorphe Pulver einen Schmelzpunkt von 177°. Mit α-Nitrosochlorid gemischt, ergab es keine Schmelzpunktsdepression. Es ist wohl dadurch erwiesen, daß wir es mit noch etwas gebildetem α-Nitrosochlorid zu tun haben. Auch durch seine Schwerlöslichkeit und seine Beständigkeit gegen Säuren erwies es sich als α-Nitrosochlorid und ist wie dieses optisch inaktiv.

Die in Alkohol-Essigäther löslichen Kristalle erhielten wir durch öfteres Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel rein. Bei langsamer Kristallisation erhielten wir sehr schöne, bis $1^1/_2$ cm lange Prismen, bei schnellerem Kristallisieren hingegen sternförmige Anordnung des Körpers. Ganz besonders

schöne Kristalle erhielten wir beim Kristallisieren aus Alkohol. Der Körper schmolz bei 164° ohne die geringste Zersetzung rein weiß und erstarrte beim Erkalten wieder. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0,1321 g Sbst.: 0,3476 g CO_2; 0,1233 g H_2O
II. 0,1533 g Sbst.: 0,4032 g CO_2; 0,1402 g H_2O
III. 0,1462 g Sbst.: 0,3847 g CO_2; 0,1345 g H_2O
IV. 0,1830 g Sbst.: 9,25 ccm N (22°, 755 mm)
V. 0,1490 g Sbst.: 7,4 ccm N (21° 756 mm).

	Berechnet für		Gefunden:				
	$C_{15}H_{23}NO_2$:	$C_{15}H_{25}NO_2$:	I	II	III	IV	V
C =	72,29	71,71	71,76	71,73	71,77	—	—
H =	9,24	9,96	10,47	10,26	10,29	—	—
N =	5,62	5,57	—	—	—	5,66	5,62.

Nach diesen Analysenresultaten ist der Körper als eine Nitroverbindung anzusehen. Bromeisessig sowohl als auch Bromtetrachlorkohlenstoff wurden momentan entfärbt, ein Beweis dafür, daß der Körper eine ungesättigte Bindung enthalten muß. Der Körper ist sehr stabil, denn selbst vielstündiges Kochen mit Natriumamalgam konnte ihn nicht verändern.

Die Verbindung dreht stark rechts, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

s = 0,5848 g p = 2,6737 % t = 18°
L = 20,130 (Chlorof.) d = 1,462 g l = 2 dcm.
$\alpha = +17°, 49'$ $[\alpha]_D = +224°$.

Die Verbindung ist zweifellos identisch mit dem auf Seite 23 bereits erwähnten Nitrokörper, den wir nach Lewinsohn bei der Reinigung des Rohnitrosochlorids aus der Mutterlauge des β-Nitrosochlorids erhielten. Ein Gemisch von beiden Körpern zeigte keine Schmelzpunktsdepression, es schmolz bei 164° rein weiß und erstarrte beim Erkalten wieder.

Das Licht spielt bei der Abscheidung dieses Körpers keine Rolle, denn ich habe den Körper und zwar in gleicher

Menge sowohl aus belichteter, als auch unbelichteter α-Rohnitrosochloridmutterlauge erhalten. Aus je 50 ccm „Caryophyllen" erhielt ich 14 g dieses Nitrokörpers und daraus wieder 10 g analysenreines Material.

Die Entstehung dieses Nitrokörpers ist wohl darauf zurückzuführen, daß beim Zusatz von HCl zum Äthylnitrit im Reaktionsgemische nicht nur Nitrosylchlorid entsteht, sondern auch noch andere sauerstoffhaltige Stickstoffverbindungen, in unserem Falle NO_2, das mit dem „Caryophyllen"molekül die Nitroverbindung $C_{15}H_{25}NO_2$ bezw. $C_{15}H_{23}NO_2$ bildet.

II.

Ließ man die vom obigen Nitrokörper abgesaugten Mutterlaugen, die größtenteils von harziger Beschaffenheit waren, längere Zeit an der Luft stehen, so bilden sich in den harzigen Massen ganz feine Nädelchen. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Dabei zeigte sich ein filzartiger Körper, der sehr voluminös war. Die Verbindung war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, was die Reindarstellung natürlich sehr erschwerte. Zur Reindarstellung lösten wir den Körper in Alkohol und setzten dann etwas Wasser zu. Beim langsamen Verdunstenlassen des verdünnten Alkohols schieden sich schöne nadelförmige, seidenglänzende Krystalle ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Verbindung analysenrein. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 125—125,5°, schmolz rein weiß und erstarrte beim Erkalten wieder. Die Ausbeute betrug 4—5 g aus 50 ccm „Caryophyllen" und 3 g analysenreines Material.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

I. 0,1324 g Sbst.: 0,3523 g CO_2; 0,1201 g H_2O
II. 0,1630 g „ 0,4341 g CO_2; 0,1524 g H_2O
III. 0,1085 g „ 0,2888 g CO_2; 0,0981 g H_2O
IV. 0,1284 g „ 6,2 ccm N (26°, 754 mm).
V. 0,1148 g „ 5,7 ccm N (28°, 745 mm).

Berechnet für		Gefunden:				
$C_{15}H_{23}NO_2$:	$C_{15}H_{25}NO_2$:	I	II	III	IV	V
C = 72,29	71,71	72,57	72,63	72,56	—	—
H = 9,24	9,96	10,17	10,48	10,13	—	—
N = 5,62	5,57		—	—	5,32	5,32

Nach diesem Analysenresultat ist der Körper als eine Nitroverbindung anzusehen. Ob derselben die Formel $C_{15}H_{25}NO_2$ oder $C_{15}H_{23}NO_2$ zukommt, muß unentschieden bleiben. Bromeisessig und Bromtetrachlorkohlenstoff wurden nicht entfärbt, also ist der Körper gesättigter Natur. Er ist, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, ganz schwach rechtsdrehend.

$s = 0{,}1460$ g $\quad p = 0{,}755 \quad t = 15^0$

L (Benzol) $= 19{,}3228$ g $\quad d = 0{,}8842 \quad l = 2$ dcm.

$$\alpha = +\,0{,}33^0 \text{ und } [\alpha]_D = +\,24^0.$$

Wenn wir bedenken, daß dieser Körper aus derselben Mutterlauge entstanden ist, die uns den stark rechtsdrehenden Körper $C_{15}H_{25}NO_2$ bezw. $C_{15}H_{23}NO_2$ vom Smp. 164° lieferte, und daß eine vollständige Trennung durch die leichte Löslichkeit beider Körper sehr erschwert ist, so ist die Vermutung, daß der Körper inaktiv ist und die schwache Rechtsdrehung nur durch Spuren des anderen Nitrokörpers erhält, nicht von der Hand zu weisen. Der Körper zeichnet sich durch eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit aus. Eine Probe wurde mit Natrium in alkoholischer Lösung ca. 10 Stunden erhitzt, der Körper aber nicht angegriffen. Ebenso gelang uns eine Reduktion nicht durch 10stündiges Kochen mit Zinkstaub und Eisessig. Selbst 100stündiges Kochen mit der 30fachen Menge Natriumamalgam vermochte kaum den Körper zu verändern. In dieser seiner Beständigkeit erinnert der Körper an die Verbindung $C_{15}H_{25}NO_2$ bezw. $C_{15}H_{23}NO_2$, von der er sich dadurch wesentlich unterscheidet, daß er gesättigter Natur ist.

Das Licht scheint bei der Bildung dieses Nitrokörpers eine wichtige Rolle zu spielen, denn ich erhielt diesen Körper nur, wenn ich die Mutterlauge dem Licht und der freien Luft

aussetzte. Der Verlauf der Reaktion scheint vielleicht der zu sein, daß aus dem Körper $C_{15}H_{25}NO_2$ unter Wasserbildung 2H austreten und den Körper $C_{15}H_{23}NO_2$ geben. Natürlich muß dabei auch eine intramolekulare Veränderung vor sich gehen, auf die wir aber bei der mangelnden Konstitutionskenntnis der Sesquiterpene nicht weiter eingehen können.

Über die Abspaltung von Salzsäure aus α-„Caryophyllen"-nitrosochlorid.[1])

Lewinsohn gibt in seiner Dissertation folgende Versuchsanordnung:

„5 g α-„Caryophyllen"nitrosochlorid, Smp. 177°, wurden mit einer Auflösung von 4 g Natrium (der Überschuß von Na befördert die Abspaltung) in 50 g Methylalkohol auf dem Wasserbad am Rückflußkühler etwa 6—7 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit war eine klare braune Flüssigkeit entstanden, während am Boden des Kolbens sich das ausgeschiedene Chlornatrium befand. Nachdem der größte Teil des Methylalkohols durch Abdestillieren entfernt worden war, gab man zum Rückstand allmählich Wasser, wodurch das Kochsalz in Lösung ging. (Ist alles Nitrosochlorid in Reaktion getreten, so erhält man hierbei eine klare Flüssigkeit, die sich erst auf Zusatz von mehr Wasser milchig trübt.) Mit Wasserdämpfen war nichts flüchtig. Die Nitrosoverbindung wurde der mit Essigsäure neutralisierten Lösung durch Äther entzogen.

Der neue Körper schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol bei 116° ohne Zersetzung. Er bildete große farblose rhombische Tafeln, die sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Petroläther kaum lösten. Aus Benzol kam die Nitrosoverbindung in rosettenartigen Blättchen vom gleichen Smp. heraus."

---

[1]) A. Lewinsohn, Inaug.-Diss. Leipzig 1907.

Als bei diesen Abspaltungsprozessen statt Methylalkohol Äthylalkohol benutzt wurde, erhielt ich statt des zu erwartenden Körpers vom Smp. 116° einen solchen vom Smp. 128°—129°.

Im folgenden soll die Darstellung im einzelnen beschrieben werden.

20 g α-Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt 177° wurden mit einer Lösung von 16 g Natrium in 200 g Äthylalkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 6—7 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich eine klare, braune Flüssigkeit, während sich am Boden des Kolbens Kochsalz ausgeschieden hatte. Nach dem Abdestillieren des Äthylalkohols wurde vorsichtig Wasser zu dem Rückstand gegeben, damit das Kochsalz vollständig in Lösung ging. Wir erhielten so eine klare Lösung — ein Beweis dafür, daß alles Nitrosochlorid in Reaktion getreten war — die sich aber auf Zusatz von mehr Wasser milchig trübte. Nun wurde unter Kühlung Essigsäure bis zur schwachsauren Reaktion zugesetzt. Beim Ausschütteln mit Äther erhielten wir die Nitrosoverbindung, die sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels als große rhombische Tafeln abschied.

Aus 20 g α-Nitrosochlorid erhielt ich 4 g analysenreines Produkt. Die Verbindung ist optisch inaktiv und entfärbt Bromeisessig momentan, ein Beweis für das Vorhandensein einer Äthylenbindung.

Da dieses bei der Abspaltung in äthylalkoholischer Lösung erhaltene Produkt in seinem Schmelzpunkt sehr wesentlich von dem von Deussen-Lewinsohn aus Methylalkohol erhaltenen abweicht, lag die Vermutung nahe, daß das Lösungsmittel bei diesem Abspaltungsprozeß eine gewisse Rolle spielen muß. Um dies festzustellen, spalteten wir nach der obigen Vorschrift je einmal in Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol und Amylalkohol ab.

Der Verlauf des Prozesses war bei allen vier Fällen derselbe. Die Lösung wurde nach und nach braun, während sich Kochsalz am Boden ausschied. Das Reaktionsgemisch in Propyl- und Amylalkohol brachte ich im Ölbad zum Sieden

und zwar wurde durch ein Thermometer kontrolliert, daß die Temperatur des Ölbades nur um ein geringes höher war als die Siedetemperatur des Natriumpropylates bezw. Natriumamylates. Zu hohes Erwärmen könnte leicht zu einer weitergehenden Veränderung des Moleküls bei der HCl-Abspaltung führen. Die Weiterverarbeitung erfolgte nach der Lewinsohnschen Vorschrift.

Den zu dieser Reaktion benutzten Gärungsamylalkohol hatte ich erst, um ihn möglichst frei von Isomeren zu erhalten, mehrmals sorgfältig fraktioniert. Wir benutzten nur die Fraktion von 137°, also einen im wesentlichen normalen Amylalkohol.

Die Abspaltungsprodukte in den verschiedenen Lösungsmitteln (Metyl-, Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol) werden im Folgenden beschrieben.

Methylalkohol:

Dieses Abspaltungsprodukt kristallisiert in kleinen Säulen, die rosettenartig angeordnet sind. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz der Körper bei 116° ohne Zersetzung. Aus Äthylalkohol kommt die Verbindung in sternförmigen Aggregaten heraus, von demselben **Schmelzpunkt 116°.** Der Schmelzpunkt konnte durch weiteres Umkristallisieren der Substanz nicht erhöht werden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper löslich. Bromeisessig wird entfärbt und der polarisierte Lichtstrahl durch eine Lösung dieses Körpers nicht abgelenkt, er ist also inaktiv. Die Ausbeute betrug 20% an ganz reinem Material in bezug auf das angewandte Nitrosochlorid.

Die Verbrennungen ergaben folgende Werte:

I. 0,1447 g Sbst.: 0,3843 g CO_2; 0,1362 g H_2O
II. 0,1008 g „ 0,2680 g CO_2; 0,0966 g H_2O
III. 0,1238 g „ 0,3280 g CO_2; 0,1170 g H_2O
IV. 0,1857 g „ 0,4922 g CO_2; 0,1750 g H_2O
V. 0,1033 g „ 6,4 ccm N (25°, 754 mm).
VI. 0,1525 g „ 9,4 ccm N (24°, 750 mm).

Äthylalkohol.

Dieses Abspaltungsprodukt unterscheidet sich schon durch seine Kristallform von dem vorher beschriebenen Körper. Es bildet große, rhombische Tafeln, die sich beim langsamen Umkristallisieren aus Äthylalkohol besonders schön abscheiden und einen **Schmelzpunkt von 128—129°** haben, der auch beim weiteren Umkristallisieren des Körpers konstant blieb. Auch dieser Körper ist in Äther, Benzol, Essigäther usw. leicht löslich und entfärbt Bromeisessig. Er ist optisch inaktiv. Die Ausbeute betrug aus 20 g α-Nitrosochlorid 4 g ganz reines Material.

Die Verbrennungen ergaben folgende Werte:

I. 0,1181 g Sbst.: 0,3354 g CO_2; 0,1024 g H_2O
II. 0,1445 g „ 0,4095 g CO_2; 0,1260 g H_2O
III. 0,1314 g „ 0,3725 g CO_2; 0,1142 g H_2O
IV. 0,1414 g „ 8,5 ccm N (29°, 750 mm).
V. 0,1855 g „ 11,2 ccm N (27°, 748 mm).

Propylalkohol.

Hier erhielt ich einen Körper, der in seiner Kristallform dem Äthylprodukt gleicht und auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Propylalkohol den konstanten **Schmelzpunkt von 128—129°** (ohne Zersetzung) zeigte. Die Kristalle schieden sich gerade bei diesem Produkte wunderbar schön und groß ab. Den gebräuchlichen Lösungsmitteln gegenüber verhält es sich wie das Methyl- und Äthylprodukt, auch die Ausbeute war annähernd die gleiche; ebenso verhielt sich der Körper genau so gegenüber Bromeisessig als auch dem polarisierten Lichtstrahl.

Die Verbrennungen ergaben folgende Werte:

I. 0,1475 g Sbst.: 0,4192 g CO_2; 0,1085 g H_2O
II. 0,1406 g „ 0,3979 g CO_2; 0,1251 g H_2O
III. 0,1501 g „ 0,4239 g CO_2; 0,1334 g H_2O
VI. 0,1094 g „ 6,5 ccm N (30°, 752 mm).
V. 0,1529 g „ 9,6 ccm N (28°, 750 mm).

Amylalkohol.

Nach dem Verdunsten des Äthers erhielten wir ein dickflüssiges, bräunlich gefärbtes Öl von eigentümlichem Geruch. Dieses wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei es farblos überging. Durch Ausäthern wurde das Öl aus dem Destillat gewonnen und nach dem Verdunstenlassen des Äthers zweimal rektifiziert. Das Öl hatte einen Siedepunkt von 120—124° bei 9 mm. Zur Kristallisation konnte das Öl nicht gebracht werden. Den polarisierten Lichtstrahl lenkt es nicht ab.

Die Verbrennungen ergaben folgende Werte:

I. 0,1237 g Sbst.: 0,3513 g CO_2; 0,1094 g H_2O
II. 0,1157 g „ 0,3282 g CO_2; 0,1013 g H_2O
III. 0,1100 g „ 0,3130 g CO_2; 0,0962 g H_2O
IV. 0,1154 g „ 6,4 ccm N (17°, 756 mm).

Eine weitere Stickstoffbestimmung konnte leider wegen Materialmangels nicht ausgeführt werden.

Wie wir aus den Analysenresultaten ersehen werden, ist auch dieses Produkt nur ein Chlorabspaltungsprodukt. Daß es nicht wie die anderen kristallisiert zu erhalten ist, hat vielleicht seinen Grund darin, daß der Amylalkohol überhaupt nicht günstig auf die Kristallisation einwirkt.

Ein Gemisch von Äthyl- und Propylkörper gab keinerlei Schmelzpunktsdepression, sondern schmolz bei 128—129° rein weiß und erstarrte ebenso wieder beim Erkalten. Sowohl das Gemisch von Methyl- und Äthylkörper, als auch von Methyl- und Propylkörper gab eine ganz bedeutende Schmelzpunktsdepression und zwar schmolzen beide Gemische von 95° bis 107° rein weiß.

Es ist dies wohl, neben der gleichen Kristallform, auch ein Beweis dafür, daß das Äthyl- und Propylabspaltungsprodukt identisch ist, während das Methylprodukt eine andere Zusammensetzung haben muß. Da sowohl die Versuchsbedingungen die gleichen waren, als auch das verwendete α-Nitrosochlorid immer das gleiche war, so muß der Methylalkohol anders wirken wie Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol,

wiederum ein Beweis dafür, daß das erste Glied einer homologen Reihe chemisch ein etwas anderes Verhalten zeigt wie die ihm folgenden Glieder.

Zusammenstellung der Analysenresultate.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	72,46	72,56	72,25	72,30		
H	10,55	10,73	10,57	10,52	—	—
N	—	—	—	—	6,76	6,51

Äthylabspaltungsprodukt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	77,46	77,29	77,31	—	—
H	9,73	9,78	9,71	—	—
N	—	—	—	6,49	6,52

Propylabspaltungsprodukt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	77,51	77,18	77,02	—	—
H	9,77	9,97	9,95	—	—
N	—	—	—	6,36	6,69

Amylabspaltungsprodukt:

	I.	II.	III.	IV.
C	77,43	77,34	77,35	
H	9,92	9,84	9,71	
N	—	—	—	6,33

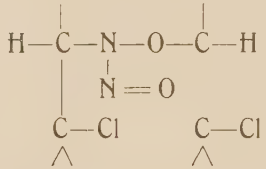
Tabelle der gesamten Analysenresulte.

	Ber. f. $C_{15}H_{23}NO$ %	Ber. f. $C_{15}H_{25}NO_2$ %	Abspaltungsprodukt in Lösung von: Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Amylalkohol
C	77,18	71,76	72,46 72,56 72,25 72,30	77,46 77,29 77,31	77,51 77,18 77,02	77,43 77,34 77,35
H	9,94	9,98	10,55 10,73 10,57 10,52	9,73 9,78 9,71	9,77 9,97 9,95	9,92 9,84 9,71
N	6,02	5,82	6,76 6,51	6,49 6,52	6,36 6,69	6,33

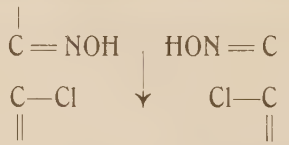
Beim Vergleiche dieser Analysenresultate ersehen wir ebenfalls, daß das Äthyl- und Propylabspaltungsprodukt identisch ist, während der Methylabspaltungskörper eine andere Zusammensetzung hat. Wegen der öligen Beschaffenheit des Amylabspaltungsproduktes läßt sich die Identität mit dem Äthyl- und Propylprodukt nicht genügend feststellen, doch scheint nach den Analysenresultaten die Zusammensetzung dieses Produktes die gleiche zu sein, wie die des Äthyl- und Propylproduktes.

Um die Verschiedenheit in der Zusammensetzung einigermaßen erklären zu können, ist es erforderlich, den Verlauf der Reaktion erst einmal von der theoretischen Seite aus zu betrachten.

Das α-„Caryophyllen"nitrosochlorid ist ein Bisnitrosochlorid,[1]) dem folgende Formel zukommt:

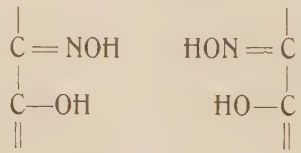


Durch Kochen mit Natriumalkoholat wird dieses Bisnitrosochlorid intermediär in folgende zwei Einzelmoleküle gespalten:



Die Reaktion kann hierauf in 2 Phasen verlaufen:

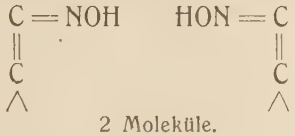
1. Chlor wird durch eine Hydroxylgruppe ersetzt



[1]) Schreiner und Kremers, Pharm. Arch. **2**, 293 (1899).

Diese Verbindung scheint beim Abspalten mit Methylalkohol zu entstehen, was ja nicht Wunder nehmen kann, wenn man bedenkt, daß der Methylalkohol leicht Hydrierungen einleitet.

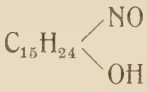
2. In der zweiten Phase tritt aus jedem Einzelmolekül 1 Mol. H_2O aus, und es entsteht eine Nitrosoverbindung.



2 Moleküle.

Begünstigt wird diese Wasserabspaltung wie es scheint durch die höhere Siedetemperatur des Äthyl-, Propyl- und Amylalkohols. Durch die Wasserabspaltung wird eine doppelte Bindung geschaffen, doch läßt sich bei der mangelhaften Kenntnis der Konstitution der Sesquiterpene noch nicht feststellen, an welcher Stelle diese Äthylenbindung im Molekül entstanden ist.

Dem Methylabspaltungsprodukt scheint also folgende Formel zuzukommen:



Die Theorie verlangt für die Formel $C_{15}H_{25}NO_2$:

C = 71,6 % H = 9,98 % N = 5,82 %

Gefundene Werte:

C: 72,46 72,56 72,25 72,30 H: 10,55 10,73, 10,57 10,52
N: 6,76 6,51.

Wenn wir diese Prozentzahlen mit unseren Analysenresultaten vergleichen, so sehen wir, daß die Formel ganz gut stimmt. Dem „Äthyl"-, „Propyl"- und wahrscheinlich auch dem Amylalkoholabspaltungsprodukt kommt folgende Formel zu: $C_{15}H_{23}NO$.

Die Theorie verlangt für diese Formel:

C = 77,18 % H = 9,94 % N = 6,02 %.

Gefundene Werte:

C:	77,46	77,29	77,31	77,51	77,18	77,02	77,43	77,34	77,35
H:	9,73	9,78	9,71	9,77	9,97	9,95	9,92	9,84	9,71
N:	6,49	6,52	6,36	6,69	6,33.				

Auch diese theoretischen Werte stimmen gut mit den Verbrennungen überein, sodaß wir mit Bestimmtheit für diese Abspaltungsprodukte diese Formel annehmen können.

Zu bemerken ist noch, daß in Anbetracht der schweren Verbrennbarkeit der stickstoffhaltigen Körper der Sesquiterpenreihe die Analysenresultate immer etwas weitere Fehlergrenzen haben müssen. Trotz ganz langsamen Verbrennens mit Bleichromat und im Kupferschiffchen konnten wir keine besseren Resultate erhalten. Auch Deussen-Lewinsohn machten diese Beobachtung.

Das Abspaltungsprodukt in äthyl-, propyl- und amylalkoholischer Lösung ist also als ein reines Nitroso„caryophyllen" anzusehen, während wir das Methylabspaltungsprodukt als hydroxyliertes Nitroso„caryophyllen" bezeichnen können.

Die Tatsache, daß Na-Methylat bei der HCl-Abspaltung anders reagiert als Äthyl-, Propyl- und Amylalkoholat, gab den Anstoß zu weiteren sehr interessanten Untersuchungen in der Monoterpenreihe. So wurde z. B. beim Abspalten der Salzsäure aus d-Limonennitrosochlorid durch Natriummethylat von Deussen und Hahn[1]) ein neues Carvoxim gewonnen. Auf jeden Fall verdient die Tatsache besonders hervorgehoben zu werden, daß eine Beobachtung, die in der Sesquiterpenreihe gemacht wurde, mit Erfolg auch auf Verbindungen in der Monoterpenreihe angewandt wurde.

[1]) Vgl. die kurze Mitteilung darüber in der Zeitschrift für Riech- und Geschmackstoffe 1909, p. 25.

II. Teil.

Über das blaue „Caryophyllen"nitrosit.

$C_{15}H_{24}N_2O_3$.

Bei der Darstellung des blauen „Caryophyllen"nitrosits verfuhren wir nach der von Schreiner und Kremers angegebenen Vorschrift.[1]) Nach dieser wurden gleiche Teile „Caryophyllen", gesättigte Natriumnitritlösung, leichtsiedender Petroläther und schließlich Eisessig gemischt. Eine etwa zu stürmische Entwicklung von N_2O_3 dämpfte man durch zeitweiliges Einstellen des Gemisches in eine Kältemischung. Nachdem die Entwicklung von N_2O_3 vorüber war, stellte man das Ganze 2 Stunden in eine Kältemischung und schüttelte im Verlaufe dieser Zeit, zwecks besserer Kristallisation, häufig um. Aus der schon auf Zusatz des Eisessigs hin schön blau gewordenen Flüssigkeit schied sich nun in der Kälte das blaue Nitrosit ab. Nach dem völligen Abscheiden wurde abgesaugt und der Rückstand mit etwas kaltem Alkohol gewaschen. Die Untersuchungen der hierbei entstehenden Mutterlauge werden später noch eingehend angegeben werden. Der Filterrückstand wurde nun reichlich mit Wasser gewaschen, um das gleichzeitig mit dem Nitrosit gebildete Natriumacetat zu entfernen. Nach gutem Absaugen trocknete man auf Ton.

Bedingung für eine gute Ausbeute war, daß, abgesehen von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, die Reaktionstemperatur bei Einwirkung des Eisessigs nicht zu hoch und nicht zu tief liegt, da in beiden Fällen entweder nur eine mangelhafte oder gar keine Abscheidung von Nitrosit erfolgte.

[1]) Pharm. Arch. **2**, 283 (1899): Monographie, p. 73.

Wegen des leichten Verdunstens des Petroläthers verwendeten wir nach Vorschlag von Lewinsohn die $2^1/_2$fache Menge in bezug zum angewendeten „Caryophyllen“ und gelangten so zu sehr guten Resultaten.

Wegen der zersetzenden Wirkung des Lichtes muß beim Arbeiten mit Nitrosit das Tageslicht vermieden werden.

Das Rohnitrosit hatte einen Schmelzpunkt von 105—109°. Durch Umkristallisieren erhielten wir ein ganz reines Nitrosit vom Schmelzpunkt 115°.

Über die Ausbeuten aus verschieden drehendem, nur wenig fraktioniertem „Caryophyllen“ mag folgende Tabelle Aufschluß geben.

	Drehungswinkel des angew. „Caryophyllens“[1]).	Ausbeute an Nitrosit.
Heine & Co.	$\alpha = -12^0\ 5'$	17 %
	$\alpha = -12^0\ 5'$	20 „
	$\alpha = -12^0\ 5'$	22 „
	$\alpha = -12^0\ 5'$	18 „
	$\alpha = -12^0\ 5'$	22 „
	$\alpha = -12^0\ 0'$	20 „
	$\alpha = -12^0\ 0'$	23 „
	$\alpha = -17^0$	17 „
	$\alpha = -15^0$	16 „
	$\alpha = -12^0\ 0'$	19 „

In diesen wechselnden Ausbeuten findet die Annahme von Deussen-Lewinsohn, daß das „Caryophyllen“ nicht einheitlicher Natur sein kann, einen neuen und untrüglichen Beweis. Wir werden später hierauf noch genauer zu sprechen kommen.

Um zu untersuchen, welches „Caryophyllen“, gut fraktioniert, sich am besten zur Nitrositdarstellung eignet, benutzen wir dieselben Fraktionen, die wir zu der gleichen Untersuchung beim α-Nitrosochlorid verwendet hatten.

---

[1]) Durch Fraktionieren aus Nelkenstielöl gewonnen.

Nummer der Fraktion	Art des verwendeten „Caryophyllens“	Temp. °C	Druck mm	Drehung	% Ausbeute an N_2O_3
1		117	10	—21° 45‘	Spuren
2		117	10	—21° 5‘	0,5
3		117	10	—20° 40‘	3,5
4		117	10	—20° 15‘	3,5
5		117	10	—20° 10‘	—
6		118	10	—19° 30‘	—
7		118	10	—19° 20‘	—
8		118	10	—19°	3,0
9		119	10	—18° 30‘	3,0
10	Heine & Co.	120	10	—18° 10‘	2,0
11	$\alpha = -15°$	120	10	—17° 32‘	0,5
12		121	10	—17° 5‘	0,5
13		121	10	—16° 45‘	3,5
14		121/122	10	—16° 15‘	3,5
15		122	10	—15° 30‘	6,0
16		122	10	—15° 0‘	8,0
17		122	10	—14° 58‘	8,0
18		122	10	—14° 30‘	8,0
19		123	10	—14° 5‘	10,0
20		123	10	—13° 20‘	13,0
21		123	10	—12° 51‘	15,0
22		123	10	—12° 35‘	19,0
23	Heine & Co.	123	10	—12° 27‘	14,0
24	$\alpha = -12°$	123	10	—12° 10‘	13,0
25		124	10	—11° 40‘	15,0
26		124	10	—11° 23‘	15,0
27		125	10	—10° 49‘	14,0
28		125	10	—10° 25‘	14,0
29		125	10	— 9° 45‘	15,0
30		125	10	— 9° 10‘	22,0
31		125	10	— 8° 30‘	25,0
32		125	10	— 8° 0‘	23,0
33		125	10	— 7° 35‘	21,0
34	Heine & Co.	125	10	— 7° 15‘	20,0
35	$\alpha = -7°$	125	10	— 6° 54‘	19,0
36	und $\alpha = -8°$	126	10	— 6° 10‘	19,0
37		126	10	— 5° 40‘	17,0
38		126	10	— 5° 10‘	15,0
39		126	10	— 4° 55‘	10,0
40		127	10	— 4° 15°	8,0

Zum besseren Vergleich seien diese Tabelle und die, die uns die Ausbeuten an α-Nitrosochlorid gibt, auf S. 41 und 42 graphisch dargestellt. Eine genauere Besprechung der beiden erhaltenen Kurven folgt später.

Das blaue Nitrosit wurde von anderer Seite genauer untersucht.[1])

Untersuchung der Mutterlauge von der Darstellung des blauen Nitrosits.

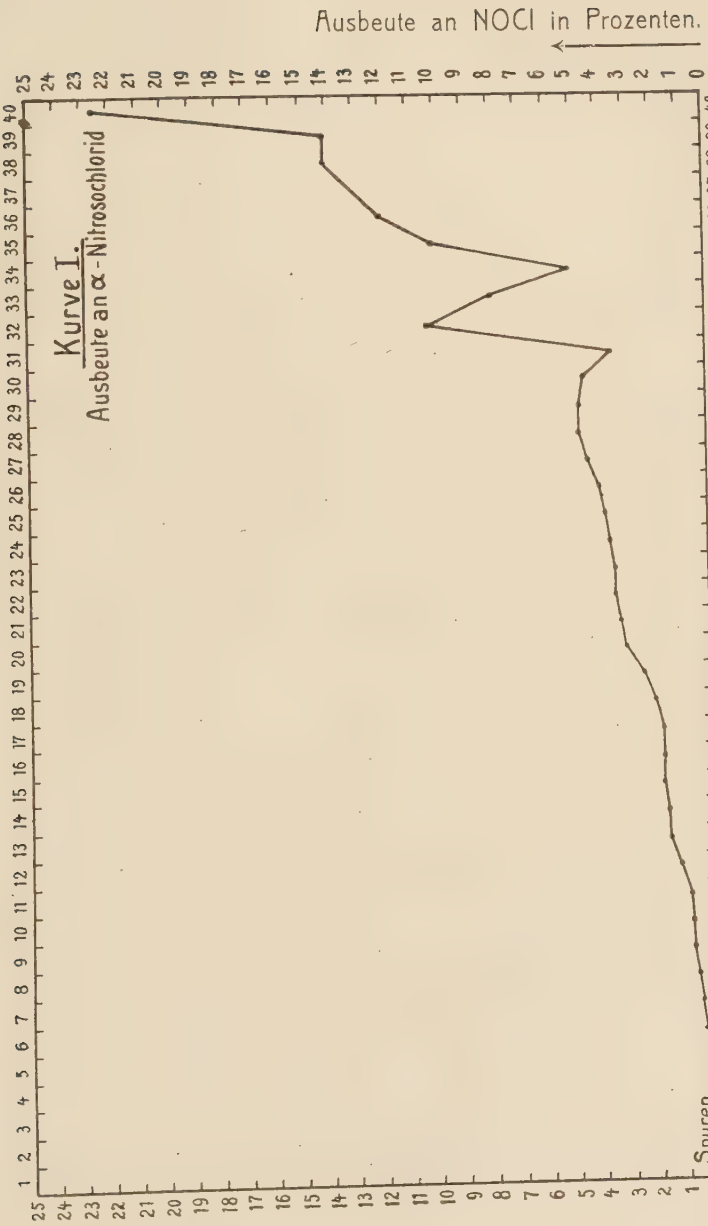
Nach Deussen-Lewinsohn ist in dieser Mutterlauge ein neuer Sesquiterpenkohlenwasserstoff enthalten. Um ihn zu erhalten, verarbeiteten wir die noch von etwas gelöstem Nitrosit blaugrün gefärbten Mutterlaugen folgendermaßen:

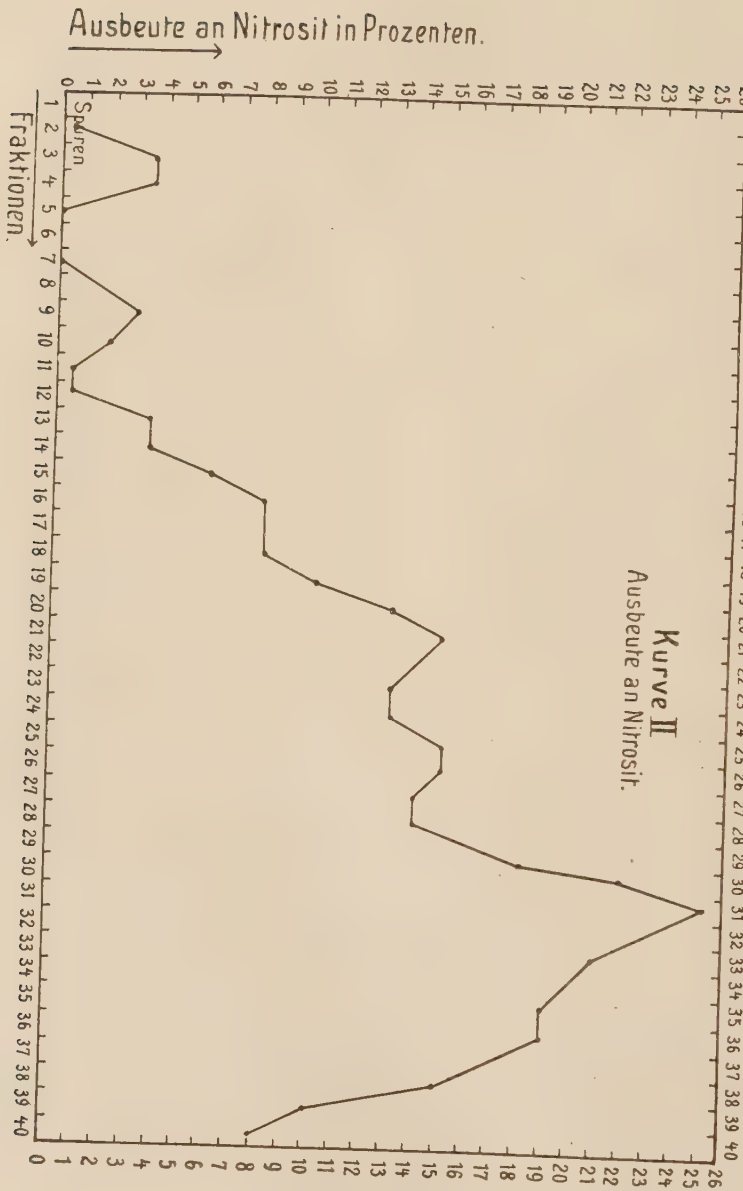
Die vom Nitrosit gut abgesaugte Mutterlauge wurde im Scheidetrichter von der mitgebildeten konzentrierten Natriumacetatlösung getrennt. Um die Mutterlauge völlig frei von Natriumacetat und Essigsäure zu bekommen, wurde sie gründlich mit Wasser gewaschen. Nun wurde die Mutterlauge mit Wasserdampf destilliert — zunächst ging natürlich der Petroläther über — wobei sie als grün gefärbtes Öl überging. Die Destillation wurde abgebrochen, als bräunliches, in der Vorlage untersinkendes Öl überging; der Inhalt des Destillierkolbens hatte anstatt der anfangs grünen Farbe allmählich eine braune angenommen, auch hatten sich beträchtliche Mengen von harzigen Produkten gebildet. Bei dieser Dampfdestillation ist Vorsicht geboten, da die immer noch in größerer oder kleinerer Menge vorhandenen Nitroverbindungen explosiv sind.

Nun wurde das übergegangene Öl mit Äther aufgenommen und über Pottasche getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde im Vakuum über Natrium rektifiziert. Wir nahmen 180 g Mutterlauge in Angriff.

---

[1]) Vgl. A. Loesche, Inaug.-Diss. 1909.


Kurve I.
Ausbeute an α-Nitrosochlorid
Ausbeute an NOCl in Prozenten.
Spuren
Fraktionen.


Ausbeute an Nitrosit in Prozenten.
Kurve II
Ausbeute an Nitrosit.
Säuren
Fraktionen.

Fraktion	Fraktionstemperatur °C.	Druck mm	Drehung	Inhalt der Vorlage g
1.	113	10	— 20° 45′	30
2.	113	10	— 20° 40′	30
3.	113	10	— 20° 40′	30
4.	113	10	— 20° 30′	30
5.	115	10	— 19° 30′	30
6.	119	10	— 17° 45′	25
			Summa:	175

Wir hatten also einen Verlust von 5 g, dieser ist auf die im Kolben zurückgebliebenen harzigen Produkte zurückzuführen.

Zwecks möglichst reiner Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurde diese Mutterlauge noch mehrmals über Natrium rektifiziert und die annähernd gleichdrehenden Fraktionen wieder vereinigt.

Fraktionen 1—4 (α = — 20° 45′; — 20° 40′; — 20° 40′ und 20° 30′) wurden vereinigt und abermals fraktioniert:

Tabelle I.

Fraktion	Fraktionstemperatur °C.	Druck mm	Drehung	Inhalt g
1.	112	9	— 22° 30′	20
2.	112	9	— 21° 30′	20
3.	113	9	— 21° 10′	20
4.	114	9	— 20° 50′	15
5.	115	9	— 20° 30′	18
6.	116	9	— 20° 15′	15
7.	118	9	— 19° 30′	10

Hiervon wurden Fraktion 1—6 (α = — 22° 30′; — 21° 30′; — 21° 10′; — 20° 50′; — 20° 30′; — 20° 15′) wieder vereinigt, während Fraktion 7 mit den beiden vorhergehenden

Fraktionen 5 und 6[1]) ($\alpha = -19^0\ 30'$ und $\alpha = -17^0\ 45'$) vereinigt wurden.

Bei der Fraktionierung anderer Mengen von Rohnitrositmutterlauge erhielten wir folgende Werte:

Tabelle II.

Fraktion	Siedetemperatur °C.	Druck mm	Drehung	Gewicht der einzelnen Fraktionen g
1.	112	9	$-20^0\ 35'$	60
2.	112	9	$-20^0\ 35'$	60
3.	113	9	$-20^0\ 15'$	60
4.	113	9	$-20^0\ 10'$	60
5.	113	9	$-19^0\ 50'$	60
6.	113	9	$-19^0\ 30'$	60
7.	114	9	$-19^0\ 25'$	60
8.	114	9	$-19^0\ 0'$	60
9.	114	9	$-18^0\ 25'$	60
10.	116	9	$-18^0\ 10'$	50
11.	116	9	$-17^0\ 25'$	25
12.	120	9	$-15^0\ 10'$	20

Von diesen Fraktionen vereinigten wir die annähernd gleichdrehenden Anteile. Fraktion $\alpha = -15^0\ 10'$ verwendeten wir nicht mit beim wiederholten Fraktionieren, da sie doch — wie aus ihrem verhältnismäßig niedren Drehungswinkel und der ziemlich beträchtlichen Ausbeute an α-Nitrosochlorid hervorgeht, — zum größten Teil aus dem inaktiven Kohlenwasserstoff besteht.

Bei einer abermaligen Fraktionierung von obiger Fraktion 1—5 ($\alpha = -20^0\ 35'$; $-20^0\ 35'$; $-20^0\ 15'$; $-20^0\ 10'$; $-19^0\ 50'$) erhielten wir folgende Werte:

[1]) S. Seite 43.

Tabelle III.

Fraktion	Siede-temperatur °C.	Druck mm	Drehung	Gewicht der einzelnen Fraktionen g
1.	112	9	—21° 15′	40
2.	112	9	—21° 0′	40
3.	113	9	—20° 50′	40
4.	113	9	—20° 30′	40
5.	113	9	—20° 25′	40
6.	114	9	—20° 10′	40
7.	115	9	—20° 0′	25
8.	118	9	—18° 10′	25

Fraktion 5—11, Tabelle II, wurden ebenfalls vereinigt und langsam über Natrium fraktioniert.

Tabelle IV.

Fraktion	Siede-temperatur °C.	Druck mm	Drehung	Gewicht der einzelnen Fraktionen g
1.	112	9	—21° 35′	30
2.	112	9	—21° 10′	30
3.	113	9	—20° 40′	30
4.	113	9	—20° 35′	30
5.	113	9	—20° 15′	30
6.	113	9	—20° 5′	25
7.	114	9	—19° 45′	25
8.	114	9	—19° 30′	25
9.	114	9	—19° 0′	25
10.	115	9	—18° 50′	20
11.	117	9	—18° 10′	20
12.	120	9	—17° 10′	5

Alle bisher erhaltenen annähernd gleichdrehenden Fraktionen wurden vereinigt, sodaß wir nun folgende zwei nach ihren Drehungswinkeln geordnete Mengen (I und II) an Nitrosit-mutterlauge haben:

I. $\alpha = -22^0 30'; -21^0 30'; -21^0 10'; -20^0 50'; -20^0 30';$
$-20^0 15'; -21^0 15'; -21^0\ 0'; -20^0 50'; -20^0 30';$
$-20^0 25'; -20^0 10'; -20^0\ 0'; -21^0 35'; -21^0 10';$
$-20^0 40'; -20^0 35'; -20^0 15'; -20^0 5'.$

II. $\alpha = -19^0 30'; -19^0 30'; -17^0 45'; -18^0 10'; -19^0 45';$
$-19^0 30'; -19^0 0'; -18^0 50'; -18^0 10'; -17^0 10'.$

Da die unter I und II angeführten Fraktionen immer noch ziemliche Unterschiede in der Größe des Drehungswinkels zeigten, so wurden diese noch 6mal über Natrium fraktioniert, wobei natürlich auch immer wieder annähernd gleichdrehende Anteile vereinigt und von neuem fraktioniert wurden.

Zum Beweise dafür, daß wir nach 8maligem Fraktionieren einen verhältnismäßig reinen Kohlenwasserstoff erhalten haben, mögen hier die Ergebnisse der letzten fraktionierten Destillation der hochdrehenden (unter I) und der niedrig drehenden (unter II) Anteile folgen:

I. Fraktioniert wurden folgende Anteile:

$\alpha = -22^0 30'; -22^0 0'; -21^0 30'; 21^0 50'; 21^0 30'; 21^0 25';$
$-21^0 10'; -21^0 0'; -20^0 50'; 20^0 50'; 20^0 35'; 20^0 10'.$

Tabelle V.

Fraktion	Siede-temperatur °C.	Druck mm	Drehung	Gewicht der einzelnen Fraktionen
1.	111	9	$-22^0\ 35'$	
2.	111	9	$-22^0\ 30'$	
3.	112	9	$-22^0\ 30'$	
4.	112	9	$-22^0\ 25'$	
5.	112	9	$-22^0\ 5'$	
6.	112	9	$-22^0\ 0'$	
7.	112	9	$-21^0\ 50'$	je 30 g
8.	112	9	$-21^0\ 45'$	
9.	112	9	$-21^0\ 40'$	
10.	112	9	$-21^0\ 40'$	
11.	112	9	$-21^0\ 35'$	
12.	112	9	$-21^0\ 25'$	
13.	112	9	$-21^0\ 5'$	

Fraktion	Siede-temperatur °C.	Druck mm	Drehung	Gewicht der einzelnen Fraktionen
14.	112	9	— 21° 0′	
15.	113	9	— 20° 50′	
16.	113	9	— 20° 50′	
17.	113	9	— 20° 35′	
18.	113	9	— 20° 30′	je 30 g
19.	114	9	— 20° 30′	
20.	114	9	— 20° 25′	
21.	114	9	— 20° 25′	
22.	114	9	— 20° 10′	

Wir sehen aus dieser Tabelle, daß trotz der 22 einzelnen Fraktionen sich der Drehungswinkel innerhalb 2° bewegt und auch nur der höchste und niedrigste Siedepunkt um 2° differieren. Wir können also den Kohlenwasserstoff als verhältnismäßig rein bezeichnen.

II. Fraktioniert wurden folgende Anteile:

$\alpha = -19^{0}40'; -19^{0}35'; -19^{0}30'; -19^{0}15'; -19^{0}10'; -19^{0}10'; -19^{0}0'; -18^{0}30'; -18^{0}10'.$

Tabelle VI.

Fraktion	Siede-temperatur °C.	Druck mm	Drehung	Gewicht der einzelnen Fraktionen g
1.	114	9	— 20° 15′	10
2.	115	9	— 20° 10′	10
3.	115	9	— 20° 5′	10
4.	115	9	— 20° 0′	10
5.	116	9	— 19° 40′	10
6.	116	9	— 19° 30′	10
7.	116	9	— 19° 15′	10
8.	117	9	— 19° 0′	10
9.	117	9	— 18° 45′	5
10.	118	9	— 18° 15′	8
11.	119	9	— 17° 40′	5
12.	119	9	— 17° 35′	3

Trotzdem wir nur von $\alpha = -19^0\,40'$ ausgingen, gelang es uns doch, bei langsamem Fraktionieren Anteile mit $\alpha = -20^0\,15'$ zu erhalten. Je öfter fraktioniert wurde, um so geringer wurden die Anteile, die unterhalb 20° drehen. Wir fraktionierten insgesamt ca. 800 g Rohnitrositmutterlauge und erhielten daraus 700 g Anteile, die über 20° drehen. Von den niedriger drehenden bewegen sich noch 40 g innerhalb $\alpha = -19^0$.

Wir sehen daraus, daß 700 g unseres Kohlenwasserstoffs nur Unterschiede von 2° 35′ und 4° C haben, daß also das Produkt als ein verhältnismäßig reines angesprochen werden darf. Die niedrig drehenden Anteile enthalten noch mehr oder minder große Mengen von inaktivem Kohlenwasserstoff. Auf genauere Untersuchungen in dieser Hinsicht kommen wir später noch zu sprechen.

Untersuchungen über die Nitrosochloride vom Schmelzpunkt 146° und 122°.

Deussen-Lewinsohn fanden, daß beim Anlagern von Nitrosylchlorid an den eben beschriebenen Kohlenwasserstoff zwei isomere Nitrosochloride $C_{15}H_{24}NOCl$ vom Schmelzpunkt 122° und 146° entstehen. Sie gaben zur Herstellung folgende Vorschrift:

„5 ccm des neuen Kohlenwasserstoffs, 5 ccm Essigäther, 15 ccm Alkohol, 5 ccm Äthylnitrit werden auf −20° abgekühlt und ganz allmählich unter fortwährendem Umrühren mit 5 ccm alkoholischer Salzsäure zersetzt.

Nunmehr scheidet sich aus der grünen Mischung etwas α-Nitrosochlorid aus. Läßt man nun die Mutterlauge freiwillig eindunsten, so scheidet sich ein Rohnitrosochlorid ab, das nach einer später zu beschreibenden Methode in die zwei Isomeren getrennt wird."

Wir benutzten bei der Herstellung dieser Nitrosochloride den bereits bei der Herstellung von α-Nitrosochlorid auf Seite 15 genau beschriebenen Apparat, der sich auch hier sehr gut bewährte, zumal die Kühlung eine sehr intensive ist.

In den Glaszylinder brachten wir das Gemisch von je 25 ccm Essigäther, 75 ccm Alkohol, 25 ccm des neuen Kohlen-

wasserstoffs, 25 ccm Äthylnitrit und ließen aus der Bürette ganz langsam Tropfen für Tropfen 25 ccm gut vorgekühlten, mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol einfließen. Nach Beendigung der Reaktion zeigten sich schon Spuren eines weißen Pulvers, das sich bei längerem Stehen in der Kältemischung noch deutlicher abschied. Nach zweistündigem Stehen in der Kältemischung wurde abgesaugt und der Rückstand mit kaltem Alkohol und Äther ausgewaschen. Der Rückstand wurde als α-Nitrosochlorid charakterisiert. Beim freiwilligen Eindunsten der Mutterlauge schied sich ein voluminöser Kristallbrei aus und die grüne Farbe der Mutterlauge ging allmählich in braun über. Die zähflüssige Mutterlauge verdünnten wir mit etwas Alkohol und ließen sie wieder eindunsten; auf diese Weise erhielten wir noch weitere Mengen dieser Kristalle. Die Kristalle wurden auf Ton getrocknet und zeigten einen Schmelzpunkt von 116°.

Über die Ausbeuten aus den verschiedenen Fraktionen an α-Nitrosochlorid und an dem bei 116° schmelzenden Produkt gibt uns folgende Tabelle Aufschluß:

	Drehungswinkel der betreffenden Fraktionen	Ausbeute an NOCl 116° %	Ausbeute an α-NOCl %
„Caryophyllen" α = —8°.	—22° 35′	19	Spuren
	—22° 0′	18	
	—21° 45′	18	
	—21° 5′	16	
	—20° 50′	16	0,5
	—20° 25′	14	0,5
	—20° 10′	14	0,8
	—19° 40′	13	1,4
	—19° 15′	12	1,7
	—19° 0′	10	1,7
	—18° 15′	10	2,3
	—17° 35′	9	4,5
	—15° 10′	5	8,0
	—15° 0′	4	11,0

Wir sehen also, daß die Ausbeuten an α-NOCl und dem bei 116° schmelzenden Produkt aus den einzelnen Fraktionen der Größe des Drehungswinkels der Fraktionen umgekehrt bez. direkt proportional sind. Die größte Ausbeute an dem bei 116° schmelzenden Produkt ergaben die ganz hochdrehenden Fraktionen, an α-Nitrosochlorid gaben sie nur Spuren. Mit dem Fallen des Drehungswinkels fällt auch die Ausbeute von dem bei 116° schmelzenden Produkt, während sie für α-Nitrosochlorid zunimmt. Der Kohlenwasserstoff enthält also noch etwas inaktives „Caryophyllen", und zwar um so mehr, je niedriger der Drehungswinkel und je höher die Fraktionstemperatur ist.

Die Mutterlaugen werden später noch genauer untersucht.

Trennung der isomeren Nitrosochloride.[1])

Das Rohnitrosochlorid vom Schmelzpunkt 116° wurde nun in der zehnfachen Menge Äther gelöst und etwas Alkohol zugegeben. Beim Eindunsten fiel das bei 120° schmelzende Nitrosochlorid als weiße voluminöse Masse aus. Auch beim Umkristallisieren aus Essigäther erhielten wir ein sehr reines Produkt vom Schmelzpunkt 120°. Die Lösungen dieses Körpers zeichnen sich dadurch aus, daß sie himmelblau gefärbt sind.

Deussen-Lewinsohn haben gefunden, daß das Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt 120° aus zwei Isomeren besteht. Zur Trennung der beiden geben sie folgende Vorschrift[2]): „Zur Trennung wurde das Rohnitrosochlorid mit der zehnfachen Menge Aceton unter bisweiligem Umschütteln 10 Minuten lang in Berührung gelassen und der ungelöste Rückstand nach dem Absaugen noch zweimal in derselben Weise behandelt. Die zurückbleibenden, glänzenden, farblosen Kristalle löste man in Chloroform und ließ nach Zusatz von etwas Alkohol kristallisieren. Man erhielt so schöne diamantglänzende Rhom-

[1]) Vgl. hierzu die Angaben: Ann. **359**, 253 (1908).
[2]) Vgl. A. Lewinsohn, Inaug.-Diss., 1907, S. 82.

bendodekaeder vom Schmelzpunkt 146°. Aus den acetonhaltigen Filtraten des Nitrosochlorids 146° kristallisierte nach dem Verdunsten des Acetons das andere Nitrosochlorid in feinen verfilzten farblosen Nädelchen aus, die einen Schmelzpunkt von 122° haben."

Wir zogen das in der angegebenen Weise gewonnene Rohnitrosochlorid, Smp. 116°, das noch Spuren von α-„Caryophyllen"-nitrosochlorid enthielt, im Gegensatz zu Lewinsohn mehrmals mit kaltem Alkohol aus. Die ungelöst bleibenden Kristalle lösten wir in Äther auf und ließen nach Zusatz von etwas Alkohol bei 0° kristallisieren. Dabei schied sich das Nitrosochlorid vom Smp. 146° in schön ausgebildeten Rhombendodekaedern aus. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äther und Alkohol zeigte das Produkt einen Schmelzpunkt von 146°. Bei dieser Temperatur schmolz das Nitrosochlorid, indem es sich anfangs grün färbte und dann unter Aufschäumen zersetzte. In Aceton und Alkohol war es schwer löslich, in allen anderen Lösungsmitteln leicht. Den polarisierten Lichtstrahl drehte es links.

Ließ man den alkoholischen Auszug an einem kühlen Ort langsam verdunsten, so erhielten wir feine, weiße Nädelchen, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 122° lag. Es schmolz wie das Nitrosochlorid bei 146° unter starker Zersetzung. Den polarisierten Lichtstrahl drehte es nach rechts. Es war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Trennung mit kaltem obsoluten Alkohol ist der von Deussen-Lewinsohn angegebenen vorzuziehen, weil das bei 146° schmelzende Nitrosochlorid in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich ist.

Deussen-Lewinsohn fanden, daß die 3 Nitrosochloride vom Schmelzpunkt 122°, 146° und 159° mit Benzylamin Nitrolbenzylamine gaben, die als identisch befunden wurden. Diese Tatsache bestimmte uns einmal Salzsäure von diesen 3 Nitrosochloriden abzuspalten und die Abspaltungsprodukte zu vergleichen.

Über die Abspaltung der Salzsäure aus β-„Caryophyllen"-nitrosochlorid und den Nitrosochloriden vom Schmelzpunkt 122° und 146°.

Je 5 g von diesen Nitrosochloriden wurden mit einer Auflösung von 4 g Natrium in 50 g Äthylalkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Verlauf der Reaktion war ein etwas schnellerer wie beim α-Nitrosochlorid. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und schließlich mit Essigsäure unter Eiskühlung neutralisiert. Das Abspaltungsprodukt wurde mit Äther aus der Flüssigkeit herausgelöst. Der Verlauf der Reaktion war bei allen drei verwendeten Nitrosochloriden der gleiche.

Abspaltungsprodukt des β-Nitrosochlorids.

Nach dem Verdunsten des Äthers blieben sternförmig geordnete Kristalle zurück. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir das Produkt rein; es schmolz bei 163—164° rein weiß und erstarrte wieder. Aus Alkohol kam die Verbindung in schönen prismatischen Nadeln heraus. Der Körper war in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht löslich. Aus 5 g erhielt ich 2 g Rohprodukt und daraus 1,2 g ganz reines Material. Der Körper drehte stark rechts[1]) und muß eine Äthylenbindung enthalten, da Brom sowohl in Eisessig als auch in Tetrachlorkohlenstofflösung momentan entfärbt wurden.

I. 0,1002 g Sbst.: 0,2680 g CO_2; 0,0925 g H_2O
II. 0,1072 g Sbst.: 0,2810 g CO_2; 0,0984 g H_2O
III. 0,1053 g Sbst.: 0,2765 g CO_2; 0,0961 g H_2O
IV. 0,1224 g Sbst.: 6,1 ccm N (15,8°, 748 mm).

	I.	II.	III.	IV.
C	71,66	71,68	71,61	—
H	10,44	10,22	10,19	—
N	—	—.	—	5,71.

[1]) Lewinsohn fand (l. c., S. 58) für eine 2,08%ige Lösung in Chloroform $[\alpha]_D = +61{,}77°$ und für eine 0,87%ige Lösung von β-Nitrosochlorid in Benzol $[\alpha]_D = -98{,}07°$. Bei der HCl-Abspaltung findet demnach ein Wechsel in der Drehungsrichtung statt.

Abspaltungsprodukt des Nitrosochlorids vom Schmelzpunkt 122°.

Bei diesem Abspaltungsprozeß erhielten wir ein Rohprodukt, das dem obigen sehr ähnelte. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir den Körper rein; er schmolz bei 163—164° rein weiß. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln war der Körper leicht löslich, besonders schön kristallisiert erhielten wir ihn aus Alkohol. Er schied sich dabei in Form von schönen Prismen ab. Die Ausbeute war ungefähr gleich der oben erhaltenen. Auch dieser Körper drehte stark rechts, hatte also die Drehungsrichtung des Ausgangsmaterials;[1] er entfärbte Bromeisessig sowohl als auch Bromtetrachlorkohlenstoff.

I. 0,1033 g Sbst.: 0,2729 g CO_2; 0,0948 g H_2O
II. 0,1054 g Sbst.: 0,2769 g CO_2; 0,0965 g H_2O
III. 0,1048 g Sbst.: 0,2761 g CO_2; 0,0961 g H_2O
IV. 0,1115 g Sbst.: 5,4 ccm N (17°, 756 mm).

Berechnet erhalten wir folgende Werte:

	I.	II.	III.	IV.
C	72,06	71,68	71,83	—
H	10,26	10,24	10,31	—
N	—	—	—	5,62

Abspaltungsprodukt des Nitrosochlorids vom Schmelzpunkt 146°.

Auch dieses Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Beim langsamen Kristallisieren erhielten wir auch hier schöne Prismen vom Schmelzpunkt 163 164° Diese Verbindung ähnelt in ihrem chemischen Verhalten sehr den beiden vorhergehenden. Auch sie war in allen Lösungsmitteln leicht löslich, muß ungesättigter Natur sein und drehte stark rechts.[2] Die Ausbeute war auch annähernd die gleiche wie oben.

[1]) A. Lewinsohn, $[\alpha]_D = +14{,}71°$.

[2]) Die Drehungsrichtung hat sich also geändert, denn nach Lewinsohn besitzt das Ausgangsmaterial ein $[\alpha]_D$ von $-33{,}69°$.

I. 0,1025 g Sbst.: 0,2699 g CO_2; 0,0934 g H_2O
II. 0,1066 g Sbst.: 0,2791 g CO_2; 0,0974 g H_2O
III. 0,1042 g Sbst.: 0,2752 g CO_2; 0,0960 g H_2O
VI. 0,1006 g Sbst.: 4,6 ccm N (10°, 760 mm).

Ausgerechnet bedeutet das folgende Werte:

	I.	II.	III.	IV.
C	71,81	71,38	72,03	—
H	10,18	10,22	10,61	—
N	—	—	—	5,45.

Tabelle der gesamten Analysenresultate.

	Ber. für $C_{15}H_{25}NO_2$	Ber. für $C_{15}H_{23}NO_2$	Gefunden: Abspaltungsprodukt		
			β-Nitroso-chlorid	Nitrosochlorid Smp. 146°	Nitrosochlorid Smp. 122°
C	71,71	72,29	71,66 71,68	71,81 71,38	72,06 71,68
			71,61	72,03	71,83
H	9,96	9,24	10,44 10,22	10,18 10,22	10,26 10,24
			10,19	10,61	10,31
N	5,57	5,62	5,71	5,45	5,62

Die Übereinstimmung in den Schmelzpunkten, als auch ihr sonstiges ähnliches Verhalten Agentien usw. gegenüber ließ die Vermutung wach werden, daß wir es hier mit ein und demselben Körper zu tun haben. Auffallend ist auch die gleiche optische Aktivität, obgleich die Ausgangsnitrosochloride verschieden drehten. Ein Gemisch von je zwei und schließlich der drei gab keine Schmelzpunktsdepression, auch schmolz das Gemisch genau so rein weiß wie seine Komponenten. Durch dieses Verhalten ist dargetan, daß wir es in der Tat mit ein und demselben Produkt zu tun haben.

Mehr Elementaranalysen konnten wir leider wegen Mangels an Material nicht ausführen, doch dürften wohl auch diese Zahlen ein sprechender Beweis dafür sein, daß die aus drei verschiedenen Nitrosochloriden erhaltenen Abspaltungsprodukte

nicht nur in physikalischer, sondern auch chemischer Eigenschaft gleich sind. Wir haben hier also die Tatsache, daß die 3 isomeren Nitrosochloride vom Smp. 146°, 122°, 159° dasselbe Abspaltungsprodukt ergeben.[1])

Wir haben früher beim Reinigen des α-Nitrosochlorids sowohl als auch beim Eindunstenlassen der Mutterlaugen des α-Nitrosochlorids eine Verbindung erhalten, die auch bei 163—164° schmolz und auch in ihrer Kristallform mit unserem vorhin erwähnten Abspaltungsprodukt sehr große Ähnlichkeit hatte. Es ist also die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß die Körper identisch sind. Ein Gemisch unseres Abspaltungsproduktes und dieses früher erhaltenen Nitrokörpers zeigte keinerlei Schmelzpunktsdepression, auch schmolz das Gemenge rein weiß wie jede seiner Komponenten. Beim Vergleich der Analysenresultate sehen wir auch, daß der Nitrokörper genau die gleichen Werte liefert wie unser Abspaltungsprodukt, auch dreht er stark rechts und ist genau wie unser Produkt ungesättigter Natur. Nach diesen mannigfachen Analogien müssen wir wohl dem Abspaltungsprodukt die Formel $C_{15}H_{25}NO_2$ (bez. $C_{15}H_{23}NO_2$) zuerkennen.

Wie freilich die Bildung dieses Körpers vor sich geht, können wir bei der Unkenntnis der Konstitution des Sesquiterpenmoleküls nicht erklären. Es ist auch möglich, daß bei dieser Bildung die Labilität der β-Nitrosochloride mitspricht. Jedenfalls haben wir nunmehr auch eine Erklärung dafür, daß bei der Bildung von α-Nitrosochlorid nichts von der 122°- oder 146°-Modifikation und nur wenig von der zu 159° entsteht; anstatt der labilen Nitrosochloride entsteht eben der stabile Nitrokörper.

Auch Deussen-Lewinsohn fanden, wie schon erwähnt, daß beim Behandeln der Nitrosochloride mit Benzylamin in allen drei Fällen das gleiche Nitrolbenzylamin resultiert. Diese Tatsachen lassen sich vielleicht so erklären, daß der Prozeß

[1]) Daß auch diese Nitrosochloride identische Nitrolaminbasen liefern, ist bereits von Deussen-Lewinsohn gezeigt worden.

in stark alkalischer Lösung und bei Siedetemperatur vor sich geht, wobei eine intramolekulare Umlagerung stattfinden kann. Von welcher Art diese Umlagerung ist, kann bei der geringen Kenntnis von der Konstitution der Sesquiterpene nicht entschieden werden. Da nach Lewinsohn (l. c. S. 86) das Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt 122° ein Nitrolamin und Nitroanilid von derselben Drehungsrichtung liefert wie das Ausgangsprodukt, während bei der Bildung der Nitrolamine bei den beiden anderen Nitrosochloriden (159° und 146°) die Drehungsrichtung von negativ zu positv umschlägt, da ferner diese beiden letzten Nitrosochloride kein Nitroanilid bilden, so kann man daraus schließen, daß die Nitrolbenzylaminbasen vom Schmelzpunkt 172—173° und auch das β-Caryophyllennitrolbenzylamin dem Nitrosochlorid, Schmelzpunkt 122°, angehören. Das Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt 122° ist ohne Zweifel das stabilere, wie in folgenden Versuchen weiter dargelegt wird.

Weitere Untersuchung der drei isomeren Nitrosochloride. (Smp. 159°, 122°, 146°).

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob es vielleicht nicht doch möglich ist, diese 3 Nitrosochloride, zwischen denen doch ohne Zweifel eine sehr große Ähnlichkeit besteht, auf ein Nitrosochlorid zurückzuführen. Wir stellen uns zu diesem Zwecke die 3 isomeren Nitrosochloride ganz rein dar.

Erhitzten wir eine Probe des bei 146° schmelzenden Nitrosochlorids mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit viel Alkohol und ließen dann den Alkohol abdunsten, so erhielten wir anstatt der Rhombendodekaeder des Ausgangsmaterials schöne weiße verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 122°. Das Nitrosochlorid muß also eine Umwandlung erfahren haben. Ein Gemisch von unserem 122°-Nitrosochlorid und dem so erhaltenen Körper zeigte keine Schmelzpunktsdepression; daß wir es bei dem neuen Körper mit einem Nitrosochlorid zu tun haben, bestätigte eine qualitative Chloranalyse. Es

kann kein Zweifel mehr bestehen, das Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt 146° ist durch Kochen mit absolutem Alkohol in das isomere vom Schmelzpunkt 122° verwandelt worden.

Versuche, das β-Nitrosochlorid umzuwandeln, stießen zuerst auf ziemliche Schwierigkeiten, da dieser Körper ungleich stabiler ist wie der von 146°. Nach mancherlei Vorversuchen gelang es uns endlich, auch diesen Körper umzuwandeln Wenn man diesen Körper mehrmals mit viel Alkohol und Essigäther eindampft, und schließlich an einem kühlen Orte langsam kristallisieren läßt, so erhält man wieder die bekannten weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 122°. Auch dieser Körper, mit dem auf andere Weise erhaltenen Nitrosochlorid, Schmelzpunkt 122° gemischt, gab keine Depression. Es ist uns somit gelungen, sowohl das β- wie 146°-Nitrosochlorid in das vom Schmelzpunkt 122° überzuführen. Daß diese 3 Umwandlungsprodukte tatsächlich Nitrosochloride sind, ergaben 3 Chlorbestimmungen.

I. 0,1242 g Sbst.: 0,0667 g AgCl.
II. 0,1571 g „ 0,0844 g AgCl.
III. 0,1045 g „ 0,0560 g AgCl.

Ber. für $C_{15}H_{24}NOCl$	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cl = 13,14%	13,27%	13,30%	13,21%.

Das stabilste von diesen 3 Nitrosochloriden scheint das vom Smp. 122° zu sein. Die Umwandlung in das vom Smp. 159° gelang nur sehr schwer. Zu diesem Zweck haben wir das Nitrosochlorid in alkoholischer Lösung mehrere Stunden im Ölbad auf ca. 140 – 150° erhitzt. Beim langsamen Kristallisieren schieden sich dann derbe Kristalle ab, die bei 159° schmolzen, und mit β-Nitrosochlorid keine Schmelzpunktsdepression gaben, die also ohne Zweifel aus β-Nitrosochlorid bestanden. Alle Versuche, das Nitrosochlorid vom Smp. 146° zu erhalten, scheiterten an der großen Labilität dieses Produktes.

Wir haben somit eine gute Erklärung dafür gefunden, warum die drei scheinbar ganz verschiedenen Nitrosochloride

mit Benzylamin die gleichen Nitrolbenzylamine und die gleichen Abspaltungsprodukte geben.

Untersuchung über den tricyklischen Kohlenwasserstoff aus den Mutterlaugen der Nitrosochloride Smp. 122°, 146°.

Deussen-Lewinsohn[1]) isolierten aus den Mutterlaugen bei der Darstellung dieser Nitrosochloride einen neuen tricyklischen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 132—134°; 17 mm $\alpha = -22{,}276^0$; $n_D = 1{,}50085$; $d = 0{,}93102$.

Derselbe wurde von mir einer Nachprüfung unterzogen, wobei ich nach den Angaben genannter Forscher verfuhr. Das erhaltene Öl enthielt noch beträchtliche Mengen sauerstoffhaltiger Anteile, wie folgende Analyse zeigt:

0,1493 g Öl: 0,4470 g CO_2; 0,1308 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:	Gefunden:
C 88,15%	84,49%
H 11,85%	10,14%.

Um das Öl völlig rein zu erhalten, wurde es nochmals mit Wasserdampf übergetrieben, dem Destillat wieder mit Äther entzogen, getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers zweimal über Natrium destilliert, um eventuell alle sauerstoffhaltigen Verunreinigungen zu entfernen. Bei der zweiten Rektifikation ging das Öl bei 123—125° (10 mm) farblos über. Es hatte einen eigenartigen Geruch. Die völlige Reinheit bestätigten uns 2 Analysen:

I. 0,1840 g Sbst.: 0,5944 g CO_2; 0,1948 g H_2O
II. 0,1227 g Sbst.: 0,3963 g CO_2; 0,1299 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:	Gefunden:	
C 88,15%	88 15%	88,06%
H 11,85%	11,84%	11,85%.

Der Kohlenwasserstoff zeigte die von Deussen-Lewinsohn angegebenen physikalischen Daten. Die Molekularrefraktion betrug 64,15, berechnet für eine Äthylenbindung 64,45.

[1]) Ann. Chem. **359**, 256 (1908).

Allerdings wurde der tricyklische Kohlenwasserstoff in sehr wechselnder Menge aus den Mutterlaugen erhalten. Während manche Mutterlaugen höchstens Spuren dieses Kohlenwasserstoffs lieferten, erhielt ich bei anderen Versuchen Ausbeuten, die sich in der Grenze von 2—5% der verwendeten Mutterlaugen hielten. Diese merkwürdige Tatsache mag ihre Erklärung in dem verschiedenen zur „Caryophyllen"fraktionierung benutzten Nelkenstielöl haben. Und zwar scheinen vielleicht die klimatischen Verhältnisse und der ganze Assimilationsprozeß der Pflanze bei der Bildung dieses tricyklischen Kohlenwasserstoffs eine Rolle zu spielen.

Die Versuche, aus dem Kohlenwasserstoff durch Anlagerung von Nitrosylchlorid ein kristallinisches Produkt zu erhalten, schlugen trotz verschieden abgeänderter Versuchsbedingungen fehl. Selbst nach wochenlangem Stehen, sowohl am Licht, wie in der Dunkelheit und auch im Eisschrank erhielten wir keine Spur eines Nitrosochlorids.

Durch Behandlung mit N_2O_3 konnte kein weißes Nitrosit von dem Smp. 175° (ca.) erhalten werden. Aus 5 g erhielten wir nur ganz geringe Mengen eines bräunlichen Harzes, das — trotz mehrfachen Umkristallisierens aus Alkohol im Eisschrank — nicht kristallinisch erhalten wurde und aus Mangel an Material nicht untersucht werden konnte.

Da keine kristallinischen Produkte von diesem Kohlenwasserstoff zu erhalten waren, wurde versucht, ihn mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung zu oxydieren.

5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in 12 g Aceton gelöst und mit etwas Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf etwas Aceton zugefügt wurde, bis klare Lösung entstand. Unter beständigem guten Schütteln auf der Schüttelmaschine gaben wir nun allmählich 16 g feingepulvertes Kaliumpermanganat hinzu. Nach Beendigung der Reaktion unterwarfen wir das Oxydationsgemisch der Wasserdampfdestillation, um das Aceton abzudestillieren. Wenn sich das Destillat zu trüben begann, wurde die Destillation abgebrochen, der Manganschlamm abgesaugt und mehrmals mit heißem Wasser nach-

gewaschen. Das gelb-bräunlich gefärbte Filtrat wurde nach dem Erkalten mehrmals mit Äther ausgezogen.

Nach dem Verdunsten des Äthers erhielt ich ein zähflüssiges, bräunlich gefärbtes Öl. Dieses wurde zur weiteren Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers zweimal im Vakuum fraktioniert. Bei der zweiten Rektifikation ging das Öl vollständig farblos über, es zeigte einen Sdp. von 182—186° (25 mm). Die Verbrennung lieferte folgende Werte:

I. 0,1440 g Sbst.: 0,4015 g CO_2; 0,1358 g H_2O
II. 0,1142 g Sbst.: 0,3183 g CO_2; 0,1080 g H_2O

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_2$:	Gefunden:	
C 76,3	76,04	76,02
H 10,17	10,55	10,53.

Die Abwesenheit von Stickstoff wurde durch eine qualitative Analyse festgestellt. Weiteren Untersuchungen wurde leider durch Materialmangel Einhalt geboten. Die analytisch erhaltenen Werte stimmen gut auf die Formel $C_{15}H_{24}O_2$.

Das erhaltene Produkt stimmt in seiner Zusammensetzung mit dem Diketon (oder Ketoaldehyd) überein, das Semmler-Hoffmann[1]) bei der Oxydation von Cedren erhielten. Auch der Siedepunkt ist bei beiden der gleiche: 10 mm 165°.

Der ausgeätherte wässrige Teil der Oxydation wurde im Kohlensäurestrom eingedampft. mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mehrmals mit heißem Alkohol ausgezogen. Nach Verdunsten des Alkohols hinterblieben geringe Mengen eines bräunlichen, zähflüssigen Öles, das trotz längeren Stehens in der Kälte nicht kristallinisch erhalten werden konnte. Das Öl löste sich in Sodalösung unter Entwicklung von Kohlensäure auf, gegen Lakmuspapier reagierte es sauer, mithin scheint hier eine Säure vorzuliegen. Weitere Untersuchungen mußten ebenfalls wegen Materialmangels unterbleiben.

---

[1]) Inaug.-Diss., Berlin 1907 und Berl. Ber. **40,** 3521 (1907).

Untersuchung der Mutterlaugen von der Darstellung des blauen Nitrosits.

Oxydation derselben mittels Kaliumpermanganats.

I.

50 g des wiederholt destillierten Kohlenwasserstoffs wurden in einem großen Glasgefäß mit 200 g Wasser versetzt und das Gemisch durch Eiskühlung auf einer Temperatur von 0° gehalten. In das durch ein Rührwerk gut gerührte Gemisch ließ man nun ganz langsam die für 2 Moleküle berechnete Menge Kaliumpermanganat in ganz verdünnter Lösung tropfen. Die Operation dauerte mehrere Tage. Nun wurde das Oxydationsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen und so lange destilliert, bis kein Öl mehr in die Vorlage überging. Das Öl in der Vorlage wurde mit Äther aufgenommen und über Pottasche getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein farbloses Öl, das dieselben physikalischen Eigenschaften zeigte, wie der Ausgangskohlenwasserstoff. Man kann wohl ohne weiteres annehmen, daß das Öl unoxydierter Kohlenwasserstoff war.

Den Kolbenrückstand engte man nun auf dem Wasserbad unter CO_2-Einleiten etwas ein, saugte den Manganschlamm ab und wusch mit sehr viel heißem Wasser nach. Nunmehr wurde das Filtrat abermals unter Einleiten von Kohlensäure fast zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene gelbbraun gefärbte Oxydationsprodukt, in seiner größeren Menge wohl aus Kaliumkarbonat und Kaliumoxalat bestehend, wurde nun mehrmals mit heißem Alkohol ausgezogen, wobei alle Produkte außer Kaliumkarbonat und -Oxalat in Lösung gingen. Beim freiwilligen Verdunstenlassen des Alkohols verblieb ein bräunlicher, zähflüssiger Körper, der je nach dem Drehungswinkel des verwendeten Kohlenwasserstoffs mehr oder weniger Kristalle absetzte. Diese wurden abgesaugt und aus siedendem Ligroin umkristallisiert; es resultierten schöne Blättchen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin den konstanten

Schmelzpunkt 120° zeigten. Die Vermutung, daß wir es mit dem von Deussen angegebenen Glykol $C_{15}H_{24}O_4$ bezw. $C_{14}H_{22}O_4$ zu tun haben, wurde bestätigt, indem ein Gemisch von beiden Produkten keinerlei Schmelzpunktsdepression gab. Über die Ausbeuten an diesem Körper aus den verschieden drehenden Fraktionen des Kohlenwasserstoffs mag folgende Tabelle Aufschluß geben:

Drehungswinkel des verwendeten Kohlenwasserstoffs	Ausbeute an Glykol $C_{14}H_{22}O_4$
— 22° 35′	Spuren
— 21° 40′	„
— 20° 25′	sehr geringe Menge
— 19° 0′	0,4 %
— 17° 40′	0,7 %
— 15° 10′	0,75 %

Wir sehen also, daß die Ausbeute mit fallendem Drehungswinkel steigt. Auf diese merkwürdige Tatsache wird später noch ausführlich eingegangen werden.

Die von diesen geringen Mengen abgesaugten zähflüssigen Produkte wurden, da wir es wahrscheinlich mit Kaliumsalzen zu tun haben, mit Eisstückchen versetzt, und um die Säure frei zu machen mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Die sich abscheidenden zähflüssigen öligen Produkte wurden abfiltriert und mit viel heißem Wasser ausgezogen, um sie von harzigen Anteilen zu trennen. Die wässrigen Auszüge konzentrierte man etwas durch Eindampfen auf dem Wasserbad und zog sie nach dem Erkalten wiederholt mit Äther aus. Dieser ätherische Auszug wurde mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und verschlossen mehrere Monate stehen lassen, wobei sich keine Spur eines kristallinischen Körpers zeigte. Die ätherische Lösung wurde nun nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Wir erhielten folgende Fraktionen:

Fraktion	Temperatur	Druck	Ausbeuten aus 40 g
1	105—187°	23 mm	4 g
2	187—222°		10 g
3	222—240°		13 g
4	240—250°		2 g
5	250—290°		geringe Mengen eines harzartigen Produktes

Im Kolben hinterblieb ein bedeutender harziger Rückstand. Noch während der Destillation und besonders nach längerem Stehen im Eisschrank erstarrte die größte Menge der Fraktion I zu einem Kristallbrei. Dieser wurde abgesaugt und das Filtrat nochmals in der Kälte stehen lassen, wobei es abermals geringe Mengen von Kristallen ansetzte. Die abgesaugten Kristalle zeigten einen Smp. von 136°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Wasser erhielt ich kleine prismatische Kristalle, die selbst nach mehrmaligem Umkristallisieren einen grünlichen Schein hatten und einen Smp. von 142—143° aufwiesen. Der Körper war in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther leicht löslich. Durch Titration mit eingestellter n-Kalilauge wurde festgestellt, daß die Säure zweibasisch ist. Wir verbrauchten 28,15 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge, während der berechnete Wert 28,32 ccm beträgt.

Engländer und Levy[1]) haben bei Oxydation des Copaivabalsamöls eine Säure gefunden, die, was den Schmelzpunkt und ihr sonstiges chemisches Verhalten anbetrifft, mit der von uns gefundenen übereinstimmt. Die beiden Verfasser wiesen einwandfrei nach, daß die betreffende Säure eine $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure war. Zur weiteren Orientierung bestimmten wir den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Säure.

[1]) Ann. Chem. **242,** 195 ff. (1887). Das ätherische Öl des offizinellen Copaivabalsams enthält, wie bekannt, ebenfalls „Caryophyllen".

0,0810 g Sbst.: 0,1461 g CO_2; 0,0514 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4$:	Gefunden:
C 49,31 %	49,19 %
H 6,85 %	7,08 %.

Wir sehen auch aus den analytischen Werten, daß wir es in der Tat mit der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure zu tun haben. Jedenfalls verdient die Tatsache besonders hervorgehoben zu werden, daß es uns gelang, die $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure direkt durch Oxydation aus $C_{15}H_{24}$ zu erhalten.

Untersuchung der anderen öligen Fraktionen.

Die anderen Fraktionen 2, 3, 4, die auch nach mehrtägigem Stehen keine Kristalle angesetzt hatten, wurden zur weiteren Reinigung noch 2 mal fraktioniert. Wir erhielten bei der 2. Fraktionierung ein Öl, das schwach gelblich gefärbt in fast seiner ganzen Menge bei 196—198° (23 mm) überging. Das Öl hat einen eigenartigen Geruch, auch nach mehrtägigem Stehen in der Kälte war hier nichts von einer Kristallabscheidung zu bemerken.

Durch mehrere Elementaranalysen stellten wir den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff fest und zwar erhielten wir:

I. 0,1470 g Sbst.: 0,3512 g CO_2; 0,1151 g H_2O
II. 0,1244 g Sbst.: 0,2973 g CO_2; 0,0974 g H_2O
III. 0,1764 g Sbst.: 0,4214 g CO_2; 0,1381 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	65,21	65,16	65,10	65,17
H	8,70	8,76	8,74	8,81.

Unsere analytischen Werte stimmten also gut auf die Formel $C_{10}H_{16}O_8$ und zwar haben wir es hier mit derselben Säure zu tun, die Deussen-Loesche[1]) aus der Mutterlauge des Glykols $C_{15}H_{22}O_4$ bez. $C_{14}H_{22}O_4$ erhalten haben; es weisen

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1909 und Berl. Ber. **42**, Heft 2 (1909).

darauf auch die annähernd gleichen Siedetemperaturen hin. Daß die beiden eben erwähnten Forscher die Säure nicht so rein haben darstellen können, ist auf Mangel an Material zurückzuführen.

Die Säure ist ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, das in Alkohol, Äther, Essigäther und Benzol leicht löslich ist. Ein gut kristallisiertes Semikarbazon erhielten wir, indem wir 2,5 g der Säure in möglichst wenig Alkohol lösten und hierzu eine ganz konzentrierte wässrige Lösung von 2,5 g Semikarbazidchlorhydrat und 3 g Natriumacetat brachten. Die entstehende Trübung wurde durch Zugeben einiger Tropfen Alkohol beseitigt. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank schied sich das Semikarbazon in Form von weißen nadelförmigen Kristallen ab. Das Semikarbazon ist in Alkohol leicht löslich und zeigt nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol einen Smp. von 186°.

Durch eine Elementaranalyse wurde die Identität dieses Semikarbazons mit dem von genannten Verfassern erhaltenen voll und ganz bestätigt und zwar ergaben:

0,0677 g Sbst.: 0,1363 g CO_2; 0,04891 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{19}N_3O_3$:		Gefunden:
C	54,77%	54,84%
H	7,88%	8,08%.

Wir haben es also tatsächlich mit demselben Semikarbazon und der gleichen von Deussen-Loesche gefundenen Säure $C_{10}H_{16}O_3$ zu tun. Diese Säure muß eine Keton(aldehyd)-gruppe enthalten.

II.

50 g des Nitrositmutterlaugenkohlenwasserstoffs wurden in einer großen Stöpselflasche in 300 g Aceton gelöst und so lange tropfenweise Wasser zu dieser Lösung gegeben, bis eine Trübung entstand, die durch Zusatz von Aceton wieder zum Verschwinden gebracht wurde. Das Gemisch kühlte ich nun durch Einstellen in eine Kältemischung stark ab und

gab langsam in kleinen Portionen und unter häufigem guten Umschütteln 60 g Kaliumpermanganat (die auf 2O und das Aceton berechnete Menge) zu der Lösung. Nachdem die Reaktion beendet war, nach ca. 4 Tagen, wurde das Aceton von dem Oxydationsprodukt mit Wasserdampf abdestilliert, das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure etwas eingedampft, der Manganschlamm abgesaugt und mit viel heißem Wasser nachgewaschen. Nunmehr wurde das Filtrat stark eingedampft und an der freien Luft kristallisieren lassen. Selbst nach mehrmonatlichem Stehen zeigten sich in den verschiedenen Schalen nur ölige, braungefärbte Produkte, die mit mehr oder weniger Kristallen durchsetzt waren. Diese Kristalle wurden abgesaugt und da sie zum Teil aus K_2CO_3 bestanden, mehrmals mit siedendem Benzol ausgezogen. Nach dem Verdunsten hinterblieben wechselnde Mengen von weißen Nädelchen, je nach dem Drehungswinkel des benutzten Kohlenwasserstoffs. Die Kristalle zeigten nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt 145°. Die folgende Tabelle gibt uns über die Ausbeuten Auskunft:

Versuch	Drehungswinkel	Ausbeuten an dem krist. Körper aus je 50 g
1	— 22° 35′	Spuren
2	— 21° 40′	„
3	— 20° 25′	0,1 g
4	— 19° 0′	0,3 g
5	— 17° 40′	0,7 g
6	— 15° 10′	0,9 g

Wir können hier, genau wie bei der wässrigen Oxydation, mit dem Fallen des Drehungswinkels eine Zunahme der Ausbeute an dem kristallisierten Produkt konstatieren.

Der Schmelzpunkt des Produktes ist derselbe wie der des Glykols, das Deussen-Loesche bei der Oxydation von „Caryophyllen“ in Acetonlösung erhalten hat. Dieses Glykol $C_{10}H_{18}O_3$, mit unserem Körper gemischt, gab keine Schmelz-

punktsdepression, und eine Elementaranalyse bestätigte unsere Vermutung:

0,1174 g Sbst.: 0,2758 g CO_2; 0,1044 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	64,46%	64,16%
H	9,68%	9,93%.

Der lufttrockene Manganschlamm wurde mehrmals mit heißem Chloroform und Äther ausgezogen, doch hinterblieben nach dem Verdunsten der Solventien nur Spuren eines gelblichen Öles.

Die von den Kristallen abgesaugten öligen Produkte wurden unter starker Eiskühlung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die sich abscheidenden harzigen Flocken wurden abfiltriert, mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Nach dem Erkalten schüttelte man die wässrige gelbgefärbte Lösung wiederholt mit Äther aus. Ließ man nun den Äther verdunsten, dann hinterblieb ein gelbgefärbtes Öl. Wir fraktionierten 30 g und sahen, daß die einzelnen Fraktionen bei folgender Temperatur übergingen:

Fraktion Nr.	Temperatur	Druck	Ausbeute g
1	166°—189°	23 mm	2
2	189°—220°		10
3	220°—238°		10
4	238°—270°		0,5

Der Rest des Öles hinterblieb im Kolben als harziges Produkt. Die einzelnen Fraktionen setzten, auch nach wochenlangem Stehen, keine Kristalle an. Zur weiteren Reinigung wurde nun noch wiederholt fraktioniert, und zwar erhielten wir Anteile, die bei 195—198° übergingen und von weingelber Farbe waren; der Geruch war stark eigenartig. Unsere Vermutung, daß wir es mit dem gleichen, bei der wässrigen

Oxydation erhaltenen Produkte zu tun hätten, wurde durch die gleichen Siedepunkte und durch eine orientierende Kohlen- und Wasserstoffbestimmung bestätigt.

0,1027 Sbst.: 0,24,50 g CO_2; 0,0803 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	65,21%	65,05%
H	8,70%	8,73%.

Ein weiterer Identitätsnachweis gelang uns durch Herstellung des Semikarbazons vom Smp. 186°. Ein Gemisch dieses und des früher erhaltenen Semikarbazons zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Es ist also wohl sicher bewiesen, daß die bei der wässrigen Oxydation der Nitrositmutterlauge erhaltene Säure identisch ist mit der in Acetonlösung erhaltenen.

III. Teil.

Oxydationsversuche von „Caryophyllen".

a) In wässriger Lösung.

Deussen[1]) gab zu diesem Oxydationsprozeß folgende Vorschrift: „20 g „Caryophyllen" werden in einem geräumigen Glasgefäß mit 200 g Wasser versetzt und auf 0° abgekühlt; unter beständigem Rühren mittels Rührwerk wird die für zwei Atome Sauerstoff berechnete Menge Permanganat, in Wasser gelöst, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann auf dem Wasserbade etwas eingedampft und von dem Manganschlamm abgesaugt." Dies Verfahren änderten wir in einigen Punkten ab, und zwar unterwarfen wir das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation so lange, bis in der Vorlage sich keine Öltröpfchen mehr zeigten. Nunmehr engten wir das Gemisch unter CO_2-Einleitung etwas ein, saugten den Manganschlamm ab und wuschen mit viel heißem Wasser nach. Hierauf dampften wir weiter stark ein und stellten das Oxydationsprodukt zur Kristallisation hin. Nach zwei Wochen blieb eine ölige mit sehr vielen Kristallen durchsetzte Masse zurück. Die Kristalle wurden abgesaugt und, da sie zum Teil aus Kaliumoxalat bezw. Kaliumkarbonat bestanden, wiederholt mit heißem Alkohol + Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohol-Äthers hinterblieben weiße Kristalle, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 120°.

Um zu konstatieren, ob der Manganschlamm noch etwas von diesem Produkt enthielt, wurde er mehrmals mit heißem

[1]) Ann. Chem. **359**, 258 (1908).

Chloroform und Äther extrahiert, doch hinterblieb nach dem Verdunsten der Lösungsmittel nur einiges unoxydiertes Öl. Ausbeuten aus verschieden drehendem gut fraktioniertem „Caryophyllen“ erhielten wir folgende:

Versuch	Drehungswinkel	Ausbeuten aus je 50 g
1	$\alpha = -14^0$	2,4 g
2	$\alpha = -14^0$	2,3 g
3	$\alpha = -14^0$	2,3 g
4	$\alpha = -14^0$	2,1 g
5	$\alpha = -8^0\ 50'$	1,7 g
6	$\alpha = -8^0\ 30'$	2,1 g
7	$\alpha = -8^0\ 30'$	2 g
8	$\alpha = -8^0\ 15'$	1,9 g
9	$\alpha = -8^0$	2,4 g
10	$\alpha = -8^0$	2 g
11	$\alpha = -8^0$	1,6 g
12	$\alpha = -7^0$	2,1 g

Die Ausbeuten wechseln also, trotzdem die sämtlichen Versuche unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, regellos; man könnte vermuten, daß zwei von den drei isomeren Kohlenwasserstoffen im „Caryophyllen“ das gleiche Oxydationsprodukt $C_{15}H_{22}O_4$ bezw. $C_{14}H_{22}O_4$ liefern.

Durch die Tatsache aufmerksam gemacht, daß wir aus 50 g verwendeten „Caryophyllens“ bei der Wasserdampfdestillation immer ca. 25 g unoxydiert zurückerhielten, versuchten wir die Oxydation nicht nur mit 2 Atomen Sauerstoff, sondern mit 8 Atomen. Und in der Tat erhielten wir bei langsamer Oxydation mit 8 Atomen Sauerstoff weder bei der Wasserdampfdestillation noch beim Extrahieren des Manganschlamms nennenswerte Mengen von unoxydierbarem „Caryophyllen“ zurück, ein Zeichen, daß alles Öl oxydiert worden ist. Aus 50 g Öl mit 8 Atomen Sauerstoff oxydiert erhielten wir 32,0 g des Glykols.

Das Glykol schmolz nach Umkristallisieren aus Benzol bei 120° rein weiß. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln

war es leicht löslich. Die Verbrennungen lieferten folgende Werte:

I. 0,1421 g Sbst.: 0,3444 g CO_2; 0,1140 g H_2O
II. 0,1955 g „ : 0,4739 g „ ; 0,1516 g „
III. 0,1125 g „ : 0,2728 g „ ; 0,0885 g „
IV. 0,1529 g „ : 0,3703 g „ ; 0,1215 g „

	Berechnet für:		Gefunden:			
	$C_{15}H_{22}O_4$	$C_{14}H_{22}O_4$	I.	II.	III.	IV
C	67,67	66,14	66,09	66,10	66,11	66,05
H	8,27	8,66	8,97	8,65	8,77	8,88.

Nach diesen Resultaten ist wohl anzunehmen, daß dem Glykol die Formel $C_{14}H_{22}O_4$ zukommt. Meine Ansicht, daß das Glykol die Formel $C_{14}H_{22}O_4$ hat, wurde durch die Veröffentlichungen von Haarmann[1]) bestätigt. Trotzdem scheint es nicht ausgeschlossen zu sein, daß in dem Roh-Glykol noch eine zweite glykolartige Verbindung mit 15 C-Atomen enthalten ist.

Mit Hydroxylamin gab das Glykol ein Oxim. Und zwar brachten wir 0,5 g Glykol in Methylalkohol gelöst mit der auf 2 Mol. berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und einem Überschuß Kali zusammen. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich schöne Kristalle ab, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 187—188° schmolzen.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

I. 0,1215 g Sbst.: 0,2770 g CO_2; 0,094 g H_2O
II. 0,1390 g Sbst.: 0,3175 g CO_2; 0,1074 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{23}O_4N$:		Gefunden:	
C	62,45	62,35	62,27
H	8,55	8,56	8,64.

Das Oxim war sehr schwierig zu erhalten, von mehreren Versuchen gelang nur einer.

---

[1]) Berl. Ber. **42** (1909).

Mit Semikarbazid scheint das Glykol nicht zu reagieren, wie von Deussen schon beobachtet wurde.

b) Oxydation in Acetonlösung.[1])

Je 50 g „Caryophyllen" wurden in einer Flasche in 300 g Aceton gelöst: durch vorsichtigen Zusatz von Wasser erhielt ich eine Trübung, die auf Zusatz von mehr Aceton wieder verschwand. Unter beständiger guter Kühlung mit Kältemischung wurde nun allmählich die für 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge Kaliumpermanganat unter kräftigem Schütteln zugegeben. Da wir natürlich auch auf die Acetonoxydation Rücksicht verwenden müssen, nahmen wir, anstatt der berechneten 53 g, 60 g Kaliumpermanganat. Nach Beendigung der Oxydation destillierten wir das Aceton (+ ölige Anteile) mittels Wasserdampf ab, engten auf dem Wasserbade unter CO_2-Einleiten etwas ein, saugten den Manganschlamm ab und wuschen ihn mit viel heißem Wasser aus. Nunmehr dampften wir das Filtrat wieder ziemlich weit ein unter Einleiten von Kohlensäure und stellten es zur Kristallisation beiseite.

Der Manganschlamm wurde mehrmals mit Äther und heißem Chloroform ausgezogen, doch hinterblieben beim Verdunsten dieser Lösungsmittel nur beträchtliche Mengen des unangegriffenen „Caryophyllens". Nach wochenlangem Stehen schieden sich in der Glasschale weiße, blumenkohlkopfartig angeordnete Kristalle ab, die abgesaugt wurden. Da diese natürlich viel Kaliumkarbonat und Kaliumoxalat enthielten, wurden sie wiederholt mit siedendem Benzol ausgezogen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol schieden sich, besonders in der Kälte, schöne weiße Nädelchen ab, die einen konstanten Schmelzpunkt von 145—146° zeigten. Die von Deussen-Loesche angegebenen Eigenschaften wurden bestätigt. Ausbeuten erhielten wir aus verschieden drehendem „Caryophyllen" folgende:

---

[1]) Vgl. Deussen-Loesche, Berl. Ber. **42**, 379 (1909).

Versuch Nr.	Verwendetes „Caryophyllen“	bezogen von	Ausbeute aus je 50 g „Caryophyllen“
1	$\alpha = -14^0$		1,3 g
2	-14^0		1,3 g
3	-14^0		1,0 g
4	-14^0		0,9 g
5	$-8^0\ 50'$		0,7 g
6	$-8^0\ 30'$	Heine & Co.	1,7 g
7	$-8^0\ 30'$		0,8 g
8	$-8^0\ 15'$		1,4 g
9	-8^0		1,4 g
10	-8^0		1,2 g
11	-8^0		1,1 g
12	-7^0		1,3 g

Wir sehen auch aus dieser Tabelle, daß die Ausbeute ebenso regellos wie bei der wässrigen Oxydation ist, ferner daß fraktioniertes „Caryophyllen“ nicht einheitlich ist, und schließlich, daß 2 isomere Kohlenwasserstoffe des „Caryophyllens“ die gleichen Oxydationsprodukte geben.

Untersuchung der Mutterlaugen dieses Glykols $C_{10}H_{18}O_3$ (Smp. 145—146°).

Deussen-Loesche fanden bei der Oxydation von „Caryophyllen“ mit wässriger Kaliumpermanganatlösung eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ und eine Säure $C_8H_8O_4$.

Es lag also nahe, auch einmal die Mutterlaugen der „Caryophyllen“oxydation in Acetonlösung zu untersuchen.

Die öligen Mutterlaugen wurden mit Eisstückchen versetzt und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die sich abscheidenden Produkte wurden abfiltriert und öfters mit viel heißem Wasser ausgezogen. Der wässrige Auszug wurde nach dem Erkalten mit Äther öfters ausgezogen und dieser Auszug mit Natriumsulfat getrocknet. Der ätherische Auszug setzte trotz wochenlangem Stehen keine Kristalle an. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das braungefärbte ölige

Produkt fraktioniert. Anfangs gingen Essigsäure und andere Oxydationsprodukte des Acetons in sehr geringer Menge über, dann erst das Öl. Da es noch immer braungefärbt überdestillierte, wurde die Rektifizierung noch zweimal wiederholt. Wir erhielten nun ein weingelbes, dickflüssiges Öl mit eigenartigem Geruch. Bei der Fraktionierung ging die Hauptmenge der öligen Säuren bei 196—199°, 25 mm über, während im Kolben beträchtliche Mengen harziger Produkte hinterblieben. Bei der Verbrennung lieferte das Öl folgende Werte:

I. 0,2181 g Sbst.: 0,5211 g CO_2; 0,1707 g H_2O
II. 0,1373 g Sbst.: 0,3280 g CO_2; 0,1075 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{10}H_{16}O_3$:	$C_{12}H_{18}O_3$:	I.	II.
C	65,21	68,57	65,18	65,16
H	8,70	8,57	8,75	8,74.

Die Säure besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$. Sie reagiert mit Semikarbazid unter Bildung eines Semikarbazons, das bei 186° schmilzt; das Semikarbazon gibt mit dem auf anderem Wege erhaltenen (cf. pag. 71), vom Smp. 186° keine Schmelzpunktsdepression. Die beiden Säuren sind demnach als identisch zu bezeichnen.

Oxydation der Säure $C_{10}H_{16}O_3$.[1])

Haarmann gibt folgende Vorschrift: „Oxydiert man die bei der Oxydation von „Caryophyllen“ erhaltenen flüssigen Säuren mit Permanganat bei 100° weiter, bis die Farbe des Permanganats einige Zeit bestehen bleibt, so erhält man eine Säure vom Smp. 143° (beim Umkristallisieren aus Essigester und Benzin“). Durch Herstellung der Anilsäure und durch Titration, Schmelzpunkt der Säure und der Anilsäure glaubt der Verfasser, daß fragliche Säure mit der $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure identisch sei.

[1]) Dieser Oxydationsversuch wurde am Schlusse meiner experimentellen Untersuchungen nach dem Erscheinen der Haarmannschen Arbeit über „Caryophyllen“ (Berl. Ber. **42**, 1062 [1909] ausgeführt.

Wir verfuhren folgendermaßen: 15 g der Säure wurden in heißem Wasser gelöst und nun auf dem Wasserbad weiter erhitzt. Nach und nach gaben wir eine kleine Menge einer sehr verdünnten Permanganatlösung zu. Die Säure oxydierte sich nur sehr langsam. Als die Permanganatfarbe etwa eine Stunde bestehen blieb, wurde der Manganschlamm abfiltriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit Essigsäure schwach angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl. Den wässrigen Teil der Oxydation verdampften wir zur Trockene und zogen die Salze, die doch aus viel Kaliumkarbonat bestanden, mit Alkohol-Äther aus; auch hier hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nur ein Öl. Die Filtrate mit dem durch Ausäthern erhaltenen wurden vereinigt und fraktioniert destilliert. Dabei zeigte sich, daß es zum größerem Teil überging bei der Siedetemperatur der Säure $C_{10}H_{16}O_3$, daß demnach dieselbe bei der Oxydation nur wenig angegriffen worden war. Wir hatten es also mit unangegriffener Säure zu tun. Nach längerem Stehen in der Kälte schieden sich in der ersten Fraktion (190—198°, 23 mm) geringe Mengen von Kristallen ab. Nach dem Absaugen wurden sie aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und hatten schließlich einen Schmelzpunkt von 142—143°. Mit der früher erhaltenen $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure gemischt, ergaben sie keine Depression.

Es ist uns also gelungen, die Säure, wenn auch nur in geringer Menge bis zur $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure abzubauen.

Orientierende Versuche über das Glykol $C_{10}H_{18}O_3$ (Smp. 145—146°).

Wir versetzten eine Probe des Glykols mit der für 2 Atome Sauerstoff berechneten Menge Kaliumpermanganat, doch erhielten wir das Glykol unverändert zurück. Auch durch Erhitzen gelang es uns nicht den Körper mit Permanganat zu oxydieren.

Einen anderen Versuch machten wir folgendermaßen: 1,86 g Glykol wurden in etwas heißem Wasser gelöst und

die Lösung auf die Schüttelmaschine gespannt. Nach und nach gaben wir nun die berechnete Menge Beckmannscher Chromsäuremischung zu. Das Gemisch wurde ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein laktonartiger Körper, der sich in heißer Kalilauge löste und beim Erkalten der Lauge wieder ausschied. Säuerten wir die Lösung schwach an, so schieden sich geringe Mengen eines voluminösen Niederschlages ab, der nicht näher untersucht wurde.

Eine andere Probe des Glykols erwärmten wir auf dem Wasserbad mit Salpetersäure, spez. Gew. 1,16. Es dauerte etwa 25 Stunden, bis sich die geringe Menge, 0,5 g, gelöst hatte. Die wasserklare Lösung wurde nun etwas eingedampft, mit Soda neutralisiert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach dem ganz langsamen Verdunstenlassen des Äthers schieden sich deutlich 2 verschiedene Arten von Kristallen ab und zwar sehr schön ausgebildete lange Nadeln und kleine derbe Kristalle, deren Untersuchung noch aussteht.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß das Glykol eine äußerst stabile Verbindung zu sein scheint.

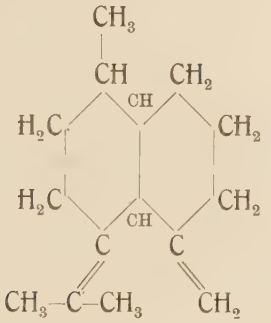
Folgerungen aus den Oxydationsergebnissen für die Konstitution des „Caryophyllens".

Durch Oxydation des „Caryophyllens" mit wässriger Kaliumpermanganatlösung sind vom Verfasser folgende Produkte isoliert worden: das Glykol $C_{14}H_{22}O_4$; die Keto- oder Aldehydsäure $C_{10}H_{16}O_3$ und die asymmetrische $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$.

Aus der Molekularrefraktion des „Caryophyllens" kann geschlossen werden, daß demselben ein bicyklisches System zugrunde liegt, das zwei Äthylenbindungen enthält. Gegen die Annahme, daß das „Caryophyllen" eine längere Seitenkette besitzt, etwa von der Art, wie sie Semmler[1]) für die Santalole vorgeschlagen hat, scheint manches zu sprechen.

[1]) Vgl. S. 10 dieser Arbeit.

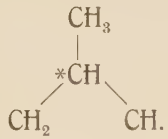
Im folgenden möchte ich für den im „Caryophyllen“ enthaltenen, aktiven Kohlenwasserstoff eine Formel diskutieren, die einigen bis jetzt gemachten Beobachtungen verhältnismäßig gut entspricht:



Für diese Formel scheint folgendes zu sprechen:

I. Daß ein bicyklisches System vorhanden sein muß, schließen wir aus der beobachteten Molekularrefraktion.

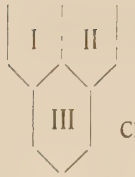
II. Das Molekül enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (*)



III. Der eine von den optisch aktiven Kohlenwasserstoffen im „Caryophyllen“ liefert das blaue Nitrosit. Nach der von Baeyerschen Theorie hat man auf die Anwesenheit einer „tertiär-tertiären“ Bindung im Molekül zu schließen. Dem wird obige Formel ebenfalls gerecht.

IV. Auch die erhaltenen Oxydationsprodukte lassen sich mit dieser Formel in Einklang bringen.

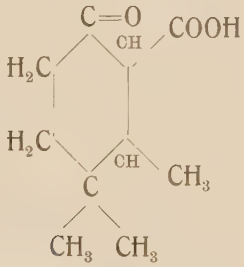
V. Die Bildung des tricyklischen Kohlenwasserstoffs Cloven aus „Caryophyllen“alkohol scheint für die Stellung der Propyl- und Methylengrunppe zu sprechen, indem dieselbe den Schluß des 3. Ringes vermittelt in folgender schematischer Weise:



Cloven.

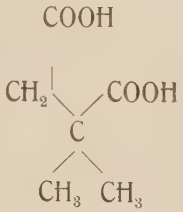
VI. Das Glykol $C_{14}H_{22}O_4$ ist durch Aboxydation der Methylengruppe entstanden und, da es optisch aktiv ist, muß es ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Auch diesen Tatsachen wird die obige Formel gerecht.

Hat die aufgestellte „Caryophyllen"formel gewisse Berechtigung, so wäre für die Säure $C_{10}H_{16}O_3$ (Sdp. 195—197°, 25 mm) folgende Konstitution denkbar, unter der Annahme von intramolekularen Verschiebungen.



Für diese Formel spricht die Bildung eines Semikarbazons und die Basizität der Säure.

Aus dieser Säure könnte durch weiteren Abbau die asymmetrische $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure entstehen, der bekanntlich folgende Formel zukommt.



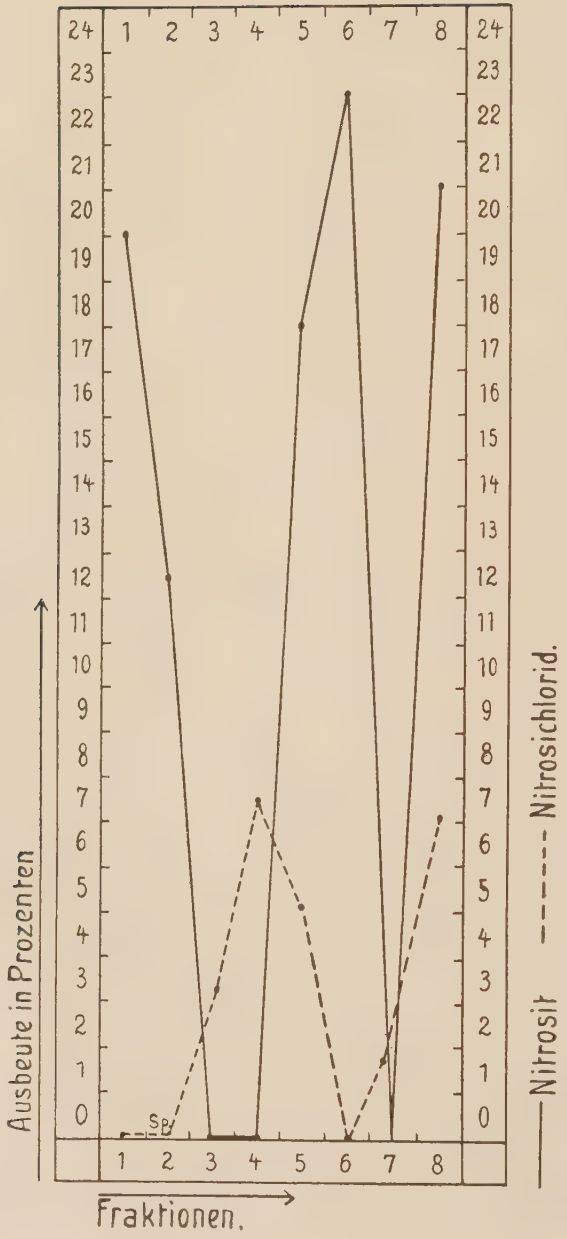
Über die isomeren Kohlenwasserstoffe im „Caryophyllen".

Das in der Literatur als „Caryophyllen" bezeichnete Sesquiterpen ist nicht einheitlicher Natur und zwar haben, wie bereits öfters erwähnt, Deussen-Lewinsohn angenommen, daß das Öl aus zwei isomeren Kohlenwasserstoffen besteht. Besonders klar tritt das Vorhandensein mehrerer Kohlenwasserstoffe bei der Betrachtung der beiden Kurven auf Seite 41—42, die die Ausbeuten an α-Nitrosochlorid und Nitrosit darstellen, hervor. Während wir bei der die Ausbeuten an Nitrosochlorid wiedergebenden Kurve ein allmähliches Ansteigen nach $\alpha = \pm 0^0$ haben, bemerken wir bei $\alpha = -8^0$ eine deutliche Unterbrechung der aufstrebenden Linie, die eben damit zu erklären ist, daß der inaktive, das α-Nitrosochlorid liefernde Kohlenwasserstoff bei $\alpha = -8^0$ einen oder vielleicht auch zwei die Ausbeute beeinträchtigende Kohlenwasserstoffe noch enthalten muß.

Bei Kurve II, die nur die Ausbeute an Nitrosit wiedergibt, tritt diese Erscheinung noch deutlicher hervor. Die Kurve steigt bis Fraktion 32 ($\alpha = -8^0$), um dann ganz unvermittelt wieder zu fallen. Während wir bei Kurve I bei Fraktion 40 ($\alpha = -4^0\,15'$) den höchsten Stand, d. h. die beste Ausbeute an α-Nitroschlorid haben, zeigt Kurve II bei dieser Fraktion nur noch eine Ausbeute von 8% an. Es ist auch durch den Verlauf der Kurven klar bewiesen, daß das α-Nitrosochlorid dem inaktiven, das blaue Nitrosit aber einem ca. -8^0 drehenden Kohlenwasserstoff angehört. Daß es uns, trotz der peinlichsten Fraktionierungen, noch nicht gelungen ist den inaktiven Kohlenwasserstoff zu isolieren, hat seinen Grund wohl darin, daß stets geringe Mengen des bez. der anderen linksdrehenden Kohlenwasserstoffe mitgerissen werden.

Über einen dritten im „Caryophyllen" enthaltenen Kohlenwasserstoff.

Durch die Tatsache, daß der Verlauf von Kurve I und II bei $\alpha = -8^0$ so erhebliche Schwankungen zeigt, aufmerksam


Ausbeute in Prozenten
Fraktionen.
Nitrosit
Nitrosichlorid.
Sp.

gemacht, fraktionierten wir „Caryophyllen“ wiederholt und benutzten immer die nur ca. —8° drehenden Fraktionen zur Weiterfraktionierung. Ein auf diese Weise dargestelltes „Caryophyllen“, das folgende Daten zeigte, wurde auf die Ausbeute an Nitrosit und α-Nitrosochlorid untersucht. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Fraktion	Temperatur	Druck mm	Drehung α	Ausbeute an Nitrosit % C.	Ausbeute an α Nitrosochlorid %
1	139°	25	—7° 45′	20	0,0
2	139°		—7° 48′	12	Spuren
3	140°		—7° 50′	0,0	3,2
4	140°		—7° 50′	0,0	7,4
5	141°		—8° 08′	18	5,0
6	141°		—7° 50′	23	0,0
7	142°		—8° 0′	0,0	1,8
8	142°		—7° 50′	21	7,0

Obgleich die Fraktionen im Drehungsvermögen nur einen Unterschied von wenigen Minuten zeigen, also als ziemlich rein angesprochen werden können, zeigen sie erhebliche Unterschiede in der Ausbeute von Nitrosit bez. α-Nitrosochlorid. Während Fraktion 6 ($\alpha = -7^\circ 50'$) 23 % Nitrosit gibt, erhalten wir aus dem Öl mit gleicher Drehung bei Fraktion 3 und 4 keine Spur von Nitrosit. Diese regellosen Ausbeuten lassen sich nur so erklären, daß wir im Caryophyllen außer dem linksdrehenden, das blaue Nitrosit liefernden Kohlenwasserstoff noch einen dritten Kohlenwasserstoff mit annähernd gleichem Siedepunkt und Drehungswinkel anzunehmen haben. Da die Drehungswinkel dieser zwei linksdrehenden Kohlenwasserstoffe annähernd die gleichen sind und ihre Siedepunkte nur wenig differieren, so lassen sie sich natürlich durch fraktionierte Destillation nie in völliger Reinheit gewinnen. Dieser neue ebenfalls linksdrehende Kohlenwasserstoff verhindert, wenn er in größerer Menge vorhanden, das Ausfallen

des blauen Nitrosits. Daß diese regellosen Ausbeuten aber nicht etwa durch den Gehalt an inaktivem Kohlenwasserstoff bedingt ist, sehen wir ebenfalls aus den regellosen Ausbeuten an diesem Körper. Während Fraktion 4 ($\alpha = -7^0\ 50'$) 7,4% Nitrosochlorid liefert, erhalten wir aus der gleichdrehenden Fraktion 6 keine Spur davon. Diese Regellosigkeiten lassen sich eben nur durch die Anwesenheit eines dritten Kohlenwasserstoffs erklären. Dieser dritte Kohlenwasserstoff scheint sich leicht zu invertieren und den stärker linksdrehenden Kohlenwasserstoff, der die Nitrosochloride Sp. 122° und 146° liefert, zu geben.

Wir kommen also zu dem Schluß:

Das „Caryophyllen" der Literatur ist nicht einheitlicher Natur und zwar besteht es aus einem inaktiven Kohlenwasserstoff, der das α-Nitrosochlorid liefert, und aus zwei schwach linksdrehenden Kohlenwasserstoffen, die annähernd die gleichen Siedepunkte und die gleiche Drehung haben. Der eine dieser linksdrehenden Kohlenwasserstoffe liefert das blaue Nitrosit, während der zweite sich leicht invertiert und dann die Nitrosochloride Sp. 122° und 146° liefert.

Zusammenfassung.

1. Für die Herstellung von Nitrosochloriden oder Mono- und Sesquiterpenen wurde ein Apparat konstruiert, der es ermöglicht, bis 200 g und mehr von „Caryophyllen" und anderen Terpenkohlenwasserstoffen in Arbeit zu nehmen.

2. Es wurde festgestellt, daß die bereits früher beobachtete Einwirkung des Lichtes bei der Abscheidung des Rohnitrosochlorids, bezw. α-Nitrosochlorids das Produkt chemisch nicht verändert, sondern nur den Abscheidungsprozeß beschleunigt.

3. Das „Caryophyllen" des Nelkenstielöls besteht außer den zwei von Deussen-Lewinsohn gefundenen Kohlenwasserstoffen noch aus einem dritten isomeren Kohlenwasserstoff. Ein vierter wurde in wechselnden und nur sehr geringen Mengen gefunden.

4. Die Annahme von Deussen-Lewinsohn, daß das α-„Caryophyllen"nitrosochlorid dem inaktiven Kohlenwasserstoff im „Caryophyllen" angehöre, wurde bestätigt.

5. Aus den Mutterlaugen des α-„Caryophyllen"nitrosochlorids wurde der bereits auf andere Art von Lewinsohn gefundene ungesättigte Nitrokörper $C_{15}H_{25}NO_2$ ($C_{15}H_{23}NO_2$), Smp. 164° und ein neuer gesättigter Nitrokörper $C_{15}H_{23}NO_2$ ($C_{15}H_{25}NO_2$), Smp. 128 bis 129° gewonnen.

6. Beim Abspalten der Salzsäure aus dem α-„Caryophyllen"-nitrosochlorid wurde festgestellt, daß Natriummethylat anders reagiert als Natriumäthylat, -propylat und -amylat, und zwar lieferte hierbei Natriummethylat ein hydratisiertes Nitroso-„caryophyllen", während das Natriumäthylat, -propylat und vielleicht auch -amylat ein Nitroso„caryophyllen" ergaben. Die Versuche mit Natriummethylat und -äthylat gaben Veranlassung,

die Abspaltung von Salzsäure bei Nitrosochloriden der Monoterpene mit Erfolg zu studieren; über die Ergebnisse dieser Arbeiten wird von anderer Seite berichtet werden.

7. Es wurde festgestellt, daß das blaue „Caryophyllen"-nitrosit einem annähernd 9° linksdrehenden Kohlenwasserstoff zukommt.

8. Von dem von Deussen-Lewinsohn aus den Mutterlaugen des blauen Nitrosits erhaltenen Kohlenwasserstoff wurde festgestellt, daß er ein Invertierungprodukt eines der beiden linksdrehenden Kohlenwasserstoffe ($\alpha = -9^0$ annähernd) darstellt.

9. Es gelang, die diesem Kohlenwasserstoffe angehörigen Nitrosochloride vom Smp. 122° und 146° und das β-Nitrosochlorid in einander überzuführen.

10. Die drei Nitrosochloride, die nach Deussen-Lewinsohn gleiche Benzylamine lieferten, geben beim Abspalten der Salzsäure mit Natriumäthylat ebenfalls das gleiche Produkt, das wahrscheinlich mit dem ungesättigten Nitrokörper $C_{15}H_{25}NO_2$ ($C_{15}H_{23}NO_2$) Smp. 164 identisch ist.

11. Bei der Oxydation des invertierten Kohlenwasserstoffs, sowohl in wässriger als auch Acetonlösung, erhielt ich eine ölige Säure $C_{10}H_{16}O_3$, die ein Semikarbazon vom Smp. 187° lieferte. Dieses ist identisch mit dem von Deussen-Loesche gefundenen Semikarbazon der Ketosäure, die bei der wässrigen Oxydation des „Caryophyllens" mit Kaliumpermanganat erhalten wurde.

12. Die ersten Anteile bei der fraktionierten Destillation der öligen Säure $C_{10}H_{16}O_3$, gewonnen bei der Oxydation in wässrigerösungL, setzten Kristalle von asymmetrischer α,α-Dimethylbernsteinsäure an.

13. Bei der Oxydation des „Caryophyllens" in wässriger Lösung entstand ein Glykol, dem die Formel $C_{14}H_{22}O_4$ zuerkannt wurde.

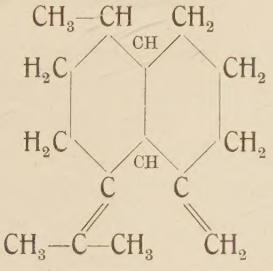
14. Aus diesem Glykol wurde ein Oxim dargestellt; ein Semikarbazon war nicht zu erhalten.

15. Aus den Mutterlaugen des von Deussen-Loesche gefundenen Glykols $C_{10}H_{18}O_3$ Smp. 145—146° wurde ebenfalls die Säure $C_{10}H_{16}O_3$ erhalten.

16. Durch Oxydation gelang es aus der Säure $C_{10}H_{16}O_3$ asymmetrische α, α-Dimethylbernsteinsäure zu erhalten.

17. Das Glykol $C_{10}H_{18}O_3$ wurde als eine sehr stabile Verbindung charakterisiert.

18. Folgende Formel für den einen der beiden aktiven Kohlenwasserstoffe $\alpha = -9°$ (annähernd) wurde diskutiert.



Vita.

Ich, Arno Klemm, evang.-luther. Konfession, wurde am 20. November 1884 als Sohn des Kaufmanns Fritz Klemm in Markneukirchen geboren. Den ersten Unterricht genoß ich von Ostern 1891 bis 1897 in der I. Bürgerschule meiner Vaterstadt. Von Ostern 1897 bis Ostern 1900 besuchte ich die städtische Realschule zu Plauen und von da an das städtische Realgymnasium ebendaselbst, das ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Dem Studium der Chemie widmete ich mich an den Technischen Hochschulen zu Dresden und Braunschweig und an den Universitäten zu München, Erlangen und Leipzig.